

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : <b>C08G 73/00, B01D 61/14</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/25367</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Juli 1997 (17.07.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/00009</b>		(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT;</b> D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 3. Januar 1997 (03.01.97)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 196 00 366.0 8. Januar 1996 (08.01.96) DE 196 21 300.2 28. Mai 1996 (28.05.96) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b>			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>STEUERLE, Ulrich [DE/DE]; Heckerstrasse 33, D-69124 Heidelberg (DE). MEIXNER, Hubert [DE/DE]; Edigheimer Strasse 45, D-67069 Ludwigshafen (DE). DYLLICK-BRENNINGER, Rainer [DE/DE]; Weinheimer Strasse 44, D-69469 Weinheim (DE). REUTHER, Wolfgang [DE/DE]; Am Pferchelhang 16, D-69118 Heidelberg (DE). KANTER, Hartmut [DE/DE]; Georg-Gerhard-Strasse 5, D-67256 Weisenheim (DE). HETTICHE, Albert [DE/DE]; Kleist- strasse 12, D-67258 Heßheim (DE). WEISER, Jürgen [DE/DE]; Panoramastrasse 39, D-69198 Schriesheim (DE). SCHERR, Günter [DE/DE]; An der Mittagsweide 17, D-67065 Ludwigshafen (DE).</b>			
(54) Title: <b>METHOD OF PRODUCING WATER-SOLUBLE CONDENSATES AND ADDITION PRODUCTS CONTAINING AMINO GROUPS, AND USE OF SAID CONDENSATES AND ADDITION PRODUCTS</b>			
(54) Bezeichnung: <b>VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERLÖSLICHEN, AMINOGRUPPEN ENTHALTENDEN KON- DENSATEN UND ADDITIONSPRODUKTEN UND IHRE VERWENDUNG</b>			
(57) Abstract <p>The disclosure concerns a method of producing water-soluble condensates and addition products containing amino groups and possessing enhanced de-watering and retention properties in paper production. Between 5 and 95 wt % of the condensates or addition products are removed as a permeate from solutions of water-soluble condensates or addition products containing amino groups by ultrafiltration through membranes and the condensates or addition products containing amino groups are if necessary isolated more efficiently from the retentate. The high-molecular polymer components contained in the residue are used as retention, de-watering and fixing agents in paper production, as promoters in gluing paper with alkyl diketenes, as flocculents for sewage sludges, as adhesives in the production of composite films, as additives to hair and skin conditioners and as an agent for immobilising anionic active substances.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensaten und Additionsprodukten mit erhöhter Entwässerungs- und Retentionswirkung bei der Herstellung von Papier, wobei man aus Lösungen von wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensaten oder Additionsprodukten durch Ultrafiltration an Membranen 5 bis 95 Gew.-% der Kondensate oder Additionsprodukte als Permeat abtrennt und die Aminogruppen enthaltenden Kondensate oder Additionsprodukte mit verbesserter Wirksamkeit gegebenenfalls aus dem Retentat isoliert und Verwendung der im Retentat enthaltenen hochmolekularen Polymerisatanteile als Retentions-, Entwässerungs- und Fixiermittel bei der Herstellung von Papier, als Promotor bei der Leimung von Papier mit Alkyldiketenen, als Flockungsmittel für Klärschlämme, als Haftvermittler bei der Herstellung von Verbundfolien, als Additiv an Haar- und Hautpflegemitteln und als Mittel zur Immobilisierung von anionischen Wirkstoffen.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensaten und Additionsprodukten und ihre Verwendung

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensaten und Additionsprodukten sowie ihre Verwendung als Retentions-, Entwässerungs- und Fixiermittel bei der Herstellung von Papier, als Promotor bei der Leimung von Papier mit Alkyldiketenen, als Flockungsmittel für Klärschlämme, als Haftvermittler bei der Herstellung von Verbundfolien, als Additiv in Haar- und Hautpflegemitteln und als Mittel zur Immobilisierung von anionischen Wirkstoffen.

Wasserlösliche Aminogruppen enthaltende Kondensate oder Additionsprodukte werden seit langem als Retentions-, Entwässerungs- und Fixiermittel bei der Herstellung von Papier eingesetzt. So ist beispielsweise aus der DE-B-1 771 814 ein Verfahren zur Erhöhung der Retention von Fasern, Füllstoffen und Pigmenten bei der Papierherstellung, zur Beschleunigung der Entwässerung von Papierstoffsuspensionen und zur Aufarbeitung von Papiermaschinenabwässern bekannt. Als Prozeßhilfsmittel werden hierbei Reaktionsprodukte eingesetzt, die durch Umsetzung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren basischen Polyamiden mit Vernetzern hergestellt werden, die mindestens zwei funktionelle Gruppen enthalten, die mit den Aminogruppen der basischen Polyamide reagieren. Solche Vernetzer sind beispielsweise  $\alpha,\omega$ -Alkyldihalogenide,  $\alpha,\omega$ -Dihalogenether, Epichlorhydrin,  $\omega$ -Halogencarbonsäurehalogenide, Bis-Glycidylether, Bis-Epoxide, Divinylether, Divinylsulfon und Methylenbisacrylamid.

Wasserlösliche Aminogruppen enthaltende Additionsprodukte sind beispielsweise Polyethylenimine, die üblicherweise durch polymerisieren von Ethylenimin in Gegenwart von Säuren, Lewis-Säuren oder Halogenalkanen hergestellt werden, vgl. US-A-2 182 306 und US-A-3 203 910. Polyethylenimine werden ebenfalls seit langem als Retentions-, Entwässerungs- und Fixiermittel bei der Herstellung von Papier eingesetzt.

Aus der US-A-4 144 123 (entspricht der DE-B-24 34 816) ist ein Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten bekannt, bei dem man Polyamidoamine mit Ethyleniminfropft und die so erhältlichen Umsetzungsprodukte mit  $\alpha,\omega$ -Bis(chlorhydrin)ethern von Polyalkylenoxyden bei Temperaturen von 20 bis 100°C reagieren läßt, wobei man die Reaktion bis zur Bildung hochmolekularer, gerade noch wasserlöslicher Harze führt,

## 2

die - gemessen bei 20°C in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung - eine Viskosität von mehr als 300 mPas aufweisen. Die so erhältlichen Kondensationsprodukte werden ebenfalls als Retentions-, Flockungs- und Entwässerungsmittel bei der Papierherstellung 5 verwendet.

Weitere Prozeßhilfsmittel, die für die Papierherstellung in Betracht kommen, sind Reaktionsprodukte von Polyalkylenpolyaminen oder Ethylendiamin mit beispielsweise Dichlorethan oder anderen 10 mindestens bifunktionellen Vernetzern. Solche Reaktionsprodukte sind beispielsweise aus der EP-A-0 411 400 und der DE-A-2 162 567 bekannt.

Aus der US-A-4 066 494 ist die Verwendung von stickstoffhaltigen 15 Kondensationsprodukten auf Basis von Polyalkylenpolyaminen als Entwässerungsbeschleuniger und Retentionsmittel in der Papierindustrie bekannt. Die stickstoffhaltigen Kondensationsprodukte werden durch Umsetzung von Polyalkylenpolyaminen, die 15 bis 500 Alkylenimin-Einheiten enthalten, mit  $\alpha,\omega$ -Chlorhydrinethern 20 von Polyethylenoxyden, die 18 bis 90 Ethylenoxyd-Einheiten enthalten, bei 20 bis 100°C unter Bildung hochmolekularer, noch wasserlöslicher Harze hergestellt.

Aus der DE-C-2 916 356 ist ein Verfahren zur Herstellung von 25 wasserlöslichen Polyetheraminen bekannt, bei dem man Di- oder Polyamine mit 2 bis 10 Stickstoffatomen mit Chlorhydrinethern aus 1 Mol eines zweiwertigen Alkohols mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, deren Ethoxylierungsprodukten, die bis zu 18 Ethylenoxyd-Einheiten enthalten, Glycerin oder Polyglycerin, das bis zu 30 15 Glycerineinheiten enthält, und mindestens 2 bis 8 Mol Epichlorhydrin zunächst in polaren, mit Wasser mischbaren Löse- mitteln in Abwesenheit von Wasser oder unter weitgehendem Aus- schluß von Wasser bei Temperaturen von 110 bis 200°C kondensiert und dann eine Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbase in einer 35 solchen Menge zugibt, um mindestens 20 % des bei der Kondensation entstehenden Chlorwasserstoffs zu neutralisieren. Im Anschluß daran erfolgt noch eine Nachkondensation. Die Kondensations- produkte werden als Flockungs-, Retentions- und Entwässerungs- mittel bei der Herstellung von Papier verwendet.

40 Aus der WO-A-94/12560 sind weitere wasserlösliche, Aminogruppen enthaltende Kondensate bekannt, die dadurch erhältlich sind, daß man Polyalkylenpolyamine, vorzugsweise Polyethylenimin, durch Umsetzung mit beispielsweise Monocarbonsäuren zunächst teilweise 45 amidiert und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte anschließend mit mindestens bifunktionellen Vernetzern zu vernetzten Polyalkylenpolyaminen reagieren läßt, die in

20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben. Diese Polymeren werden ebenfalls als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier verwendet.

5

Aus der WO-A-94/14873 sind ebenfalls wasserlösliche, Aminogruppen enthaltende Polymere bekannt, die dadurch erhältlich sind, daß man Michaeladditionsprodukte von beispielsweise Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen oder mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen und monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, mit mindestens bifunktionellen Vernetzern zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten reagieren läßt, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben. Die Polymeren werden als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet.

Aus Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 4099 - 4111 (1985) ist bekannt, Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harze, die zur Antifilzausrüstung von Wolle (shrink-resist wool) oder auch als Naßfestmittel bei der Herstellung von Papier verwendet werden, durch Ultrafiltration in mehrere Fraktionen zu trennen. Prüft man die bei der Ultrafiltration erhaltenen beiden Hauptfraktionen auf ihre Wirksamkeit bei der Antifilzausrüstung von Wolle, so stellt man nur geringfügige Unterschiede fest. So sind beispielsweise die Eigenschaften von chlorierter Wolle, die jeweils mit einer der beiden bei der Ultrafiltration erhaltenen Fraktionen und mit einer nicht fraktionierten Probe des Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harzes behandelt wurden, sehr ähnlich. Daher wird gefolgert, daß eine Verfahrensänderung bei der Herstellung solcher Harze zur Erhöhung des Anteils einer Fraktion nicht mit einem praktischen Vorteil für die Antifilzausrüstung von Wolle verbunden ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensaten und Additionsprodukten zur Verfügung zu stellen, wobei man Produkte erhält, die gegenüber vergleichbaren Produkten des Standes der Technik eine erhöhte Wirksamkeit bei der Anwendung aufweisen, z.B. die eine erhöhte Entwässerungs- und Retentionswirkung bei der Papierherstellung haben.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensaten und Additionsprodukten mit erhöhter Entwässerungs- und Retentionswirkung bei der Herstellung von Papier, wenn man

wäßrige Lösungen von Kondensaten oder Additionsprodukten aus der Gruppe der

- 5       - Reaktionsprodukte von Alkylendiaminen, Polyalkylenpolyaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen sowie deren Mischungen mit mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisenden Vernetzern,
- 10       - Reaktionsprodukte von Michaeladditionsprodukten aus Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen sowie deren Mischungen und monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sowie deren Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen mit mindestens bifunktionellen Vernetzern,
- 15       - amidierten Polyethylenimine, die durch Reaktion von Polyethylenimininen mit einbasischen Carbonsäuren oder ihren Estern, Anhydriden, Säurechloriden oder Säureamiden und gegebenenfalls Umsetzung der amidierten Polyethylenimine mit mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisenden Vernetzern,
- 20       - Polyethylenimine, quaternisierten Polyethylenimine, phosphonomethylierten Polyethylenimine, alkoxylierten Polyethylenimine und/oder durch Streckerreaktion carboxymethylierten Polyethylenimine und
- 25       - vernetzten alkoxylierten Polyethylenimine, vernetzten, quaternisierten Polyethylenimine, vernetzten, phosphonomethylierten Polyethylenimine und/oder vernetzten, durch Streckerreaktion carboxymethylierten Polyethylenimine
- 30

einer Ultrafiltration an Membranen unterwirft, wobei man 5 bis 95 Gew.-% der Kondensate oder Additionsprodukte als Permeat abtrennt und die wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensate oder Additionsprodukte mit verbesserter Wirksamkeit gegebenenfalls aus dem Retentat isoliert.

Für die Ultrafiltration kann man sämtliche im Handel erhältlichen Membranen einsetzen, die eine Trenngrenze (auch als Ausschlußgrenze oder Cut-off-Grenze bezeichnet) für Polymere mit Molmassen von z.B. 1000 bis 10 Millionen, vorzugsweise von 1500 bis 500000 haben. Besonders bevorzugt verwendet man Membranen mit Trenngrenzen für Molmassen von 3000 bis 300 000. Die Trenngrenze der jeweils verwendeten Membranen ist der Molgewichtsverteilung der wasserlöslichen Aminogruppen enthaltenden Kondensate oder Additionsprodukte, die im folgenden Text der Einfachheit halber jeweils auch als wasserlösliche Polymere oder als Polymere

- bezeichnet werden, so anzupassen, daß die Abtrennung von 5 bis 95 Gew.-% an Polymer möglich ist. Bei der Ultrafiltration werden dann die niedermolekularen Anteile der Polymeren, deren Molmasse unterhalb der Trenngrenze liegt, als Permeat abgetrennt. Im
- 5 Retentat verbleiben die höhermolekularen Anteile an Polymer. Die Ultrafiltration umfaßt gemäß der vorliegenden Erfindung auch die Mikrofiltration an Membranen, wobei man Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser von 0,01 bis 10 µm, bevorzugt 0,1 bis 1 µm einsetzt. Durch die Abtrennung von niedermolekularen Anteilen
- 10 erhält man Aminogruppen enthaltende wasserlösliche Kondensate oder Additionsprodukte mit engerer Molmassenverteilung und mit einer in nicht vorhersehbarer Weise gesteigerten Wirksamkeit z.B. beim Einsatz als Prozeßhilfsmittel bei der Herstellung von Papier.
- 15 Die Membranen können beispielsweise in Form von Rohren, Hohlfasern, Plattengeräten oder Spiral-Wickel-Modulen eingesetzt werden. Geeignete Materialien für die Membranen sind beispielsweise regenerierte Cellulose, Celluloseacetat, Cellulosetri-
- 20 acetat, Polyamid, Polyacrylnitril, Acrylnitrilcopolymerisate, Polysulfon, Copolymerisate des Vinylchlorids, Polyimid, Polyvinylidenfluorid, Polytetrafluorethylen, Polymethylmethacrylat, hydrolysierte Copolymerisate aus Ethylen und Vinylacetat, mit einem Hydrolysegrad der Vinylacetat-Gruppen von mindestens 50 %,
- 25 Polycarbonat, Polyethylen, das nach dem Verfahren der Hochdruckpolymerisation von Ethylen hergestellt wird sowie HDPE (Polyethylen mit sehr hoher Dichte), Polypropylen, mineralische oder keramische Membranen oder insbesondere mechanisch stabile Membranen wie metallische Membranen, z.B. Membranen aus Edelstahl,
- 30 die gegebenenfalls mit einer Sekundärmembran verbunden sind. Die Sekundärmembran kann aus Titanoxid oder Zirkonoxid oder aus einem organischen Material wie Polysulfon, bestehen. Vorzugsweise werden Membranen auf Basis von Polysulfon eingesetzt. Über Ultrafiltration und dafür geeignete Membranen wird beispielsweise
- 35 zusammenfassend berichtet von Munir Cheryan in Ultrafiltration Handbook, Technomic Publishing Company, Inc., 1986.

Membranen, die für die Ultrafiltration geeignet sind, werden von zahlreichen Firmen angeboten, vgl. Katalog Internationales Treffen für chemische Technik und BiotechnologieACHEMA 94, Frankfurt am Main.

Die Ultrafiltration der wäßrigen Lösungen von Aminogruppen enthaltenden Polymeren mit breiter Molmassenverteilung wird in

45 üblicher Weise durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Raumtemperatur und setzt wäßrige Lösungen von Ethylenimin-Einheiten enthaltenden Polymeren ein. Die Temperatur der wäßrigen Polymer-

lösungen kann z.B. in dem Bereich von 10 bis 80°C liegen. Die Ultrafiltration kann unter Atmosphärendruck oder auch unter erhöhtem Druck auf der Seite des Retentats durchgeführt werden, z.B. bei Drücken von 1,5 bis 50, vorzugsweise 2 bis 20 bar. Der pH-Wert der wäßrigen Lösungen von Aminogruppen enthaltenden Polymeren beträgt bei der Ultrafiltration z.B. 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 12 und insbesondere 8 bis 12.

Die Ultrafiltration der wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Polymeren, die eine breite Molmassenverteilung haben, wird in der Weise durchgeführt, daß man 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Polymeren, an Polymeren als Permeat abtrennt und die Polymeren mit höherer Molmasse und überraschend verbesserter Qualität gegebenenfalls aus dem Retentat isoliert. Die Menge des als Permeat abgetrennten niedermolekularen Polymeren beträgt meistens 30 bis 70 Gew.-%.

Wie festgestellt wurde, weisen die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensate und Additionsprodukte eine breite Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  auf. So haben beispielsweise mit Ethylenimin gepfropfte, vernetzte Polyamidoamine eine Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  von 400. Die Bestimmung der Molmassenverteilung erfolgt durch Gel-permeationschromatographie bezogen auf Pullulan-Standards mit Wasser als Elutionsmittel. Die erfindungsgemäß hergestellten Retentate haben beispielsweise Viskositäten von 120 bis 5000, vorzugsweise 200 bis 1500 mPas (gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter an 10 gew.-%igen Polymerlösungen bei 20°C und pH 10) und eine Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  von beispielsweise 2 bis 350, vorzugsweise 10 bis 300.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sämtliche wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Polymeren, die üblicherweise eine breite Molmassenverteilung aufweisen, in enger verteilte Polymere mit hochmolekularen Anteilen und in Polymere mit niedermolekularen Anteilen getrennt werden. Aminogruppen enthaltende Polymerisate sind bekannt. Sie wurden im wesentlichen bereits oben als Stand der Technik beschrieben. Es handelt sich dabei z.B. um Reaktionsprodukte von Alkylendiaminen oder Polyalkylenpolyaminen mit mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzern.

Zu dieser Gruppe gehören auch mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine, die in der zum Stand der Technik genannten US-A 4 144 123 beschrieben werden. Die Polyamidoamine werden beispielsweise durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyalkylenpolyaminen, die vorzugsweise 3 bis 10 basische



Stickstoffatome im Molekül enthalten, hergestellt. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebazinsäure oder Terephthalsäure. Man kann auch Mischungen aus Adipinsäure und Glutarsäure oder Maleinsäure und Adipinsäure einsetzen. Bevorzugt verwendet man Adipinsäure zur Herstellung der Polyamidoamine.

- Geeignete Polyalkylenpolyamine, die mit den Dicarbonsäuren kondensiert werden, sind beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylen-diamin und Bis-Aminopropylethylen-diamin. Die Polyalkylenpolyamine können auch in Form von Mischungen bei der Herstellung der Polyamidoamine eingesetzt werden. Die Polyamidoamine werden vorzugsweise durch Kondensation von Dicarbonsäuren und Polyaminen in Substanz hergestellt. Die Kondensation kann jedoch gegebenenfalls auch in inerten Lösungsmitteln vorgenommen werden. Die Kondensation der Dicarbonsäuren mit den Polyalkylenpolyaminen wird üblicherweise in dem Temperaturbereich von beispielsweise 100 bis 220°C durchgeführt, wobei man das bei der Reaktion entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Die Kondensation kann gegebenenfalls auch zusätzlich in Gegenwart von Lactonen oder Lactamen von Carbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen vorgenommen werden, z.B. in Gegenwart von Caprolactam. Pro Mol einer Dicarbonsäure verwendet man beispielsweise 0,8 bis 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins. Die so erhältlichen Polyamidoamine weisen primäre und sekundäre NH-Gruppen, gegebenenfalls auch tertiäre Stickstoffatome auf und sind in Wasser löslich.
- Die oben beschriebenen Polyamidoamine werden mit Ethylenimin gepfropft, indem man beispielsweise Ethylenimin in Gegenwart von Säuren (z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure) oder in Gegenwart von Lewis-Säuren (z.B. Bortrifluoridetheraten) auf die Polyamidoamine einwirken läßt. Beispielsweise kann man pro basischer Stickstoffgruppierung im Polyamidoamin 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 25 Ethylenimin-Einheiten aufpfropfen, d.h. auf 100 Gewichtsteile eines Polyamidoamins setzt man beispielsweise etwa 10 bis 500 Gewichtsteile Ethylenimin ein. Diese Reaktionsprodukte können der Ultrafiltration unterworfen werden. Bevorzugt kommen jedoch Reaktionsprodukte in Betracht, die durch Pfropfen von Polyamidoaminen mit Ethylenimin und anschließende Reaktion der gepfropften Produkte mit mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzern herstellbar sind. Produkte dieser Art werden beispielsweise gemäß der Lehre der oben genannten US-A-4 144 123 als Retentions-, Flockungs- und Entwässerungsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet. Als Vernetzer kommen z.B. Bis-chlorhydrinether oder Bisglycidylether von Polyalkylenglykolen in

Betracht, die 8 bis 100, vorzugsweise 15-50 Alkylenoxid-Einheiten enthalten. Zur Herstellung der wasserlöslichen Aminogruppen enthaltenden Kondensate setzt man z.B. ein Gew.-Teil eines mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamins mit 0,3 bis 2 Gew.-Teilen der Bisglycidylether oder der anderen mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisenden Vernetzer um. Besonders bevorzugt eingesetzte Kondensate sind Reaktionsprodukte, die durch Vernetzung von mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen mit Bisglycidylethern von Polyalkylenglykolen, die 8 bis 100 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten enthalten, erhältlich sind.

Außer den in der US-A 4 144 123 beschriebenen Bischlorhydrin- oder Glycidylethern von Polyalkylenglykolen als mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzer eignen sich  $\alpha,\omega$ -Dichlorpolyalkylenglykole, die beispielsweise als Vernetzer aus der EP-B-0 025 515 bekannt sind. Sie sind dadurch erhältlich, daß man zwei- bis vierwertige Alkohole, vorzugsweise alkoxylierte zwei- bis vierwertige Alkohole entweder mit Thionylchlorid unter HCl-Abspaltung und nachfolgender katalytischer Zersetzung der chlor-sulfonierten Verbindungen unter Schwefeldioxidabspaltung umsetzt oder sie mit Phosgen unter HCl-Abspaltung in die entsprechenden Bischlorkohlensäureester überführt und daraus anschließend durch katalytische Zersetzung unter Kohlendioxidabspaltung  $\alpha,\omega$ -Dichlorether erhält. Als Alkoholkomponente werden vorzugsweise ethoxylierte und/oder propoxylierte Glykole eingesetzt, die mit 1 bis 100, insbesondere 4 bis 40 Mol Ethylenoxid pro Mol Glykol zur Reaktion gebracht werden.

Andere geeignete Vernetzer sind  $\alpha,\omega$ - oder vicinale Dichloralkane, beispielsweise 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dichlorbutan und 1,6-Dichlorhexan. Beispiele für weitere Vernetzer sind die Umsetzungsprodukte von mindestens dreiwertigen Alkoholen mit Epichlorhydrin zu Reaktionsprodukten, die mindestens zwei Chlorhydrin-Einheiten aufweisen, z.B. verwendet man als mehrwertige Alkohole Glycerin, ethoxilierte oder propoxilierte Glycerine, Polyglycerine mit 2 bis 15 Glycerin-Einheiten im Molekül sowie gegebenenfalls ethoxilierte und/oder propoxilierte Polyglycerine. Vernetzer dieser Art sind beispielsweise aus der DE-A-2 916 356 bekannt. Außerdem eignen sich Vernetzer, die blockierte Isocyanat-Gruppen enthalten, z.B. Trimethylhexamethylendiisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethylpiperidinon-4. Solche Vernetzer sind bekannt, vgl. beispielsweise DE-A-4 028 285, sowie Aziridin-Einheiten enthaltende Vernetzer auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, z.B. 1,6-Bis-N-aziridinohexan, vgl. US-A-3 977 923. Es ist

selbstverständlich auch möglich, Mischungen aus zwei oder mehreren Vernetzern zur Molekulargewichtserhöhung zu verwenden.

Bei der Papierherstellung werden insbesondere solche Prozeßhilfsmittel bevorzugt, die frei von organisch gebundenem Halogen sind. Daher werden zur Herstellung von Aminogruppen enthaltenden Kondensaten oder von Aminogruppen enthaltenden Additionsprodukten, die jeweils in Wasser löslich sind, halogenfreie Vernetzer verwendet. Die halogenfreien Vernetzer sind mindestens bifunktionell und sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- (1) Ethylencarbonat, Propylencarbonat und/oder Harnstoff,
- (2) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und deren Estern, Amiden und Anhydriden, mindestens zweibasischen gesättigten Carbonsäuren oder Polycarbonsäuren sowie den jeweils davon abgeleiteten Estern, Amiden und Anhydriden,
- (3) Umsetzungsprodukten von Polyetherdiaminen, Alkyldiaminen, Polyalkylenpolyaminen, Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen oder deren Gemischen mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Estern, Amiden oder Anhydriden monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wobei die Umsetzungsprodukte mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, Carbonsäureamid-, Carboxyl- oder Estergruppen als funktionelle Gruppen aufweisen,
- (4) mindestens zwei Aziridinogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukten von Dicarbonsäureestern mit Ethylenimin

sowie Mischungen der genannten Vernetzer.

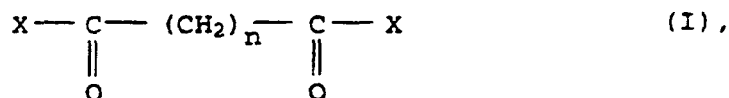
Geeignete Vernetzer der Gruppe (1) sind Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Harnstoff. Aus dieser Gruppe von Monomeren wird vorzugsweise Propylencarbonat verwendet. Die Vernetzer dieser Gruppe reagieren zu Aminogruppen enthaltenden Harnstoffverbindungen.

Geeignete halogenfreie Vernetzer der Gruppe (2) sind z.B. monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure sowie die davon abgeleiteten Amide, Ester und Anhydride. Die Ester können sich von Alkoholen mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen ableiten. Die Amide sind vorzugsweise unsubstituiert, können jedoch einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylrest als Substituent tragen.

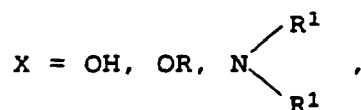
## 10

Weitere halogenfreie Vernetzer der Gruppe (2) sind mindestens zweibasische gesättigte Carbonsäuren wie Dicarbonsäuren sowie die davon abgeleiteten Salze, Diester und Diamide. Diese Verbindungen können beispielsweise mit Hilfe der Formel

5



10 in der



15

R = C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyl,  
 R<sup>1</sup> = H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyl und  
 n = 0 bis 22

20 charakterisiert werden. Außer den Dicarbonsäuren der Formel I eignen sich beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Itaconsäure. Die Ester der in Betracht kommenden Dicarbonsäuren leiten sich vorzugsweise von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ab. Geeignete Dicarbonsäureester sind beispielsweise Oxalsäuredimethylester, Oxalsäurediethylester, Oxalsäurediisopropylester, Bernsteinsäuredimethylester, Bernsteinsäurediethylester, Bernsteinsäurediisopropylester, Bernsteinsäuredi-n-propylester, Bernsteinsäurediisobutylester, Adipinsäuredimethylester, Adipinsäurediethylester und Adipinsäurediisopropylester. Geeignete Ester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren sind beispielsweise Maleinsäuredimethylester, Maleinsäurediethylester, Maleinsäurediisopropylester, Itaconsäuredimethylester und Itaconsäurediisopropylester. Außerdem kommen substituierte Dicarbonsäuren und ihre Ester wie Weinsäure (D-, L-Form und als Racemat) sowie Weinsäureester, wie Weinsäuredimethylester und Weinsäurediethylester in Betracht.

Geeignete Dicarbonsäureanhydride sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid. Die Vernetzung von Aminogruppen enthaltenden Verbindungen der Komponente (a) mit den vorstehend genannten halogenfreien Vernetzern erfolgt unter Bildung von Amidgruppen bzw. bei Amiden wie Adipinsäurediamid durch Umamidierung. Maleinsäureester, monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren sowie deren Anhydride können sowohl durch Bildung von Carbonsäureamidgruppen als auch durch Addition von NH-Gruppen der zu vernetzenden Komponente (z.B. von Poly-

amidoaminen) nach Art einer Michael-Addition eine Vernetzung bewirken.

- Zu mindestens zweibasischen gesättigten Carbonsäuren gehören
- 5 beispielsweise Tri- und Tetracarbonsäuren wie Citronensäure, Propantricarbonsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und Butan-tetracarbonsäure. Als Vernetzer der Gruppe (2) kommen außerdem die von den vorstehend genannten Carbonsäuren abgeleiteten Salze, Ester, Amide und Anhydride in Betracht.
- 10 Geeignete Vernetzer der Gruppe (2) sind außerdem Polycarbon-säuren, die durch Polymerisieren von monoethylenisch ungesät-tigten Carbonsäuren oder Anhydriden erhältlich sind. Als mono-ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren kommen z.B. Acrylsäure,
- 15 Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und/oder Itaconsäure in Betracht. So eignen sich als Vernetzer z.B. Polyacrylsäuren, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure oder Copoly-merisate aus Acrylsäure und Maleinsäure.
- 20 Weitere geeignete Vernetzer (2) werden z.B. durch Polymerisieren von Anhydriden wie Maleinsäureanhydrid in einem inerten Löse-mittel wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Isopropylbenzol oder Lösemittelgemischen in Gegenwart von Radikalen bildenden Initia-toren hergestellt. Als Initiatoren verwendet man vorzugsweise
- 25 Peroxyester wie tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat. Außer den Homo-polymerisaten kommen Copolymerisate von Maleinsäureanhydrid in Betracht, z.B. Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure-anhydrid oder Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und einem C<sub>2</sub>-bis C<sub>30</sub>-Olefin.
- 30 Bevorzugt sind beispielsweise Copolymerisate aus Maleinsäure-anhydrid und Isobuten oder Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Diisobuten. Die Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisate können gegebenenfalls durch Umsetzung mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoholen
- 35 oder Ammoniak oder Aminen modifiziert sein und in dieser Form als Vernetzer eingesetzt werden.
- Die Molmasse M<sub>w</sub> der Homo- und Copolymeren beträgt z.B. bis zu 10000, vorzugsweise 500 bis 5000. Polymerisate der oben genannten
- 40 Art werden z.B. beschrieben in EP-A-0 276 464, US-A-3 810 834, GB-A-1 411 063 und US-A-4 818 795. Die mindestens zweibasischen gesättigten Carbonsäuren und die Polycarbon-säuren können auch in Form der Alkali- oder Ammoniumsalze als Vernetzer eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet man dabei die Natriumsalze. Die Poly-
- 45 carbonsäuren können partiell, z.B. zu 10 bis 50 mol-% oder auch vollständig neutralisiert sein.

## 12

Bevorzugt eingesetzte Verbindungen der Gruppe (2) sind Weinsäure-dimethylester, Weinsäurediethylester, Adipinsäuredimethylester, Adipinsäurediethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäurediethylster, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Acrylsäure, 5 Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylamid und Methacrylamid.

Halogenfreie Vernetzer der Gruppe (3) sind beispielsweise Umsetzungsprodukte von Polyetherdiaminen, Alkylendiaminen, Poly- 10 alkylenpolyaminen, Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen oder deren Gemischen mit

- monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren,
- 15 - Estern monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren,
- Amiden monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren oder
- Anhydriden monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

20

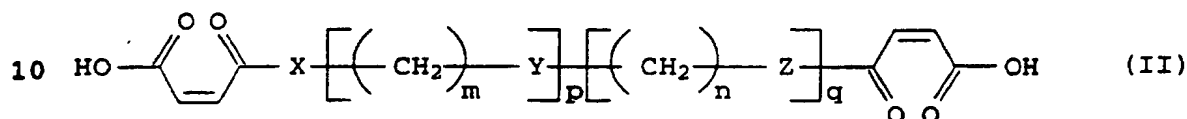
Die Polyetherdiamine werden beispielsweise durch Umsetzung von Polyalkylenglykolen mit Ammoniak hergestellt. Die Polyalkylenglykole können 2 bis 50, vorzugsweise 2 bis 40 Alkylenoxideinheiten enthalten. Hierbei kann es sich beispielsweise um Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole oder auch um Block- 25 copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenglykol und Butylenglykol oder um Blockcopolymerisate aus Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol handeln. Außer den Blockcopolymerisaten eignen sich zur 30 Herstellung der Polyetherdiamine statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid und gegebenenfalls Butylenoxid. Polyetherdiamine leiten sich außerdem von Polytetrahydrofuranen ab, die 2 bis 75 Tetrahydrofuraneinheiten aufweisen. Die Polytetrahydrofurane werden ebenfalls durch Umsetzung mit 35 Ammoniak in die entsprechenden  $\alpha,\omega$ -Polyetherdiamine überführt. Vorzugsweise verwendet man zur Herstellung der Polyetherdiamine Polyethylenglykole oder Blockcopolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol.

40 Als Alkylendiamine kommen beispielsweise Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan in Betracht. Geeignete Polyalkylenpolyamine sind beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin, Bis-Aminopropyl- 45 ethylendiamin und Polyethylenimine mit Molmassen bis zu 5000. Die vorstehend beschriebenen Amine werden mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Estern, Amiden oder Anhydriden monoethy-

## 13

lenisch ungesättigter Carbonsäuren so umgesetzt, daß die entstehenden Produkte mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, Carbonsäureamid-, Carboxyl- oder Estergruppen als funktionelle Gruppen aufweisen. So erhält man beispielsweise bei der

5 Umsetzung der in Betracht kommenden Amine oder Glykole mit Maleinsäureanhydrid Verbindungen, die beispielsweise mit Hilfe der Formel II charakterisiert werden können:



in der  $\text{X}, \text{Y}, \text{Z} = \text{O}, \text{NH}$   
und Y zusätzlich noch  $\text{CH}_2$

15

$m, n = 0 - 4$

$p, q = 0 - 45000$

20 bedeuten.

Die Verbindungen der Formel (II) sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man Alkylenglykole, Polyethylenglykole, Polyethylenimine, Polypropylenimine, Polytetrahydrofurane,  $\alpha, \omega$ -Dirole

25 oder  $\alpha, \omega$ -Diamine mit Maleinsäureanhydrid oder den oben angegebenen anderen monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivaten umsetzt. Die für die Herstellung der Vernetzer II in Betracht kommenden Polyethylenglykole haben vorzugsweise Molmassen von 62 bis 10000, die Molmassen der Polyethylen-

30 imine betragen vorzugsweise 129 bis 50000, die der Polypropylenimine 171 bis 50000. Als Alkylenglykole eignen sich z.B. Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol.

Vorzugsweise eingesetzte  $\alpha, \omega$ -Diamine sind Ethylendiamin und von

35 Polyethylenglykolen oder von Polytetrahydrofuranen mit Molmassen  $M_w$  von jeweils ca. 400 bis 5000 abgeleitete  $\alpha, \omega$ -Diamine.

Besonders bevorzugt in Betracht kommende Vernetzer der Formel II sind Umsetzungsprodukte von Maleinsäureanhydrid mit  $\alpha, \omega$ -Poly-

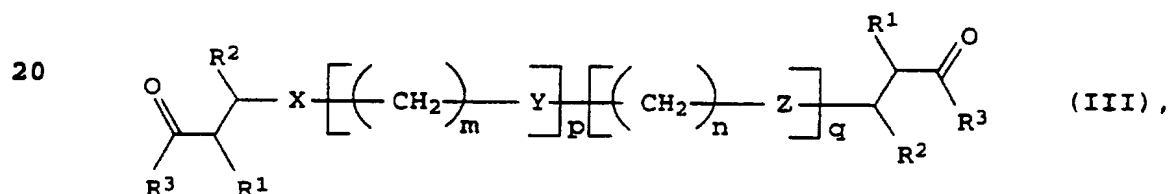
40 etherdiaminen einer Molmasse von 400 bis 5000, die Umsetzungsprodukte von Polyethylenimininen einer Molmasse von 129 bis 50000 mit Maleinsäureanhydrid sowie die Umsetzungsprodukte von Ethylendiamin oder Triethylentetramin mit Maleinsäureanhydrid im Mol-

45 v rhhältnis von 1: mindestens 2. Bei der Umsetzung von Polyalkylenglykolen bzw. Diolen mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, ihren Estern, Amiden oder Anhydriden entstehen unter Erhalt der Doppelbindung der monoethylenisch ungesättigten

## 14

Carbonsäuren bzw. ihrer Derivate Vernetzer, bei denen die monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. ihre Derivate über eine Amidgruppe mit den Polyetherdiaminen, Alkyldiaminen oder Polyalkylenpolyaminen und über eine Estergruppe mit den Alkylen-  
 5 glykolen bzw. Polyalkylenglykolen verknüpft sind. Diese Umsetzungsprodukte enthalten mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen. Dieser Vernetzertyp reagiert mit den Aminogruppen der zu vernetzenden Verbindungen nach Art einer Michael-Addition an die endständigen Doppelbindungen dieser Ver-  
 10 netzer und gegebenenfalls zusätzlich unter Bildung von Amidgruppen.

Polyetherdiamine, Alkyldiamine und Polyalkylenpolyamine können mit Maleinsäureanhydrid oder den ethylenisch ungesättigten  
 15 Carbonsäuren bzw. deren Derivaten auch unter Anlagerung an die Doppelbindung nach Art einer Michael-Addition reagieren. Hierbei erhält man Vernetzer der Formel III



25 in der X, Y, Z = O, NH  
 und Y zusätzlich noch CH<sub>2</sub>  
 R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>  
 R<sup>2</sup> = H, COOMe, COOR, CONH<sub>2</sub>  
 R<sup>3</sup> = OR, NH<sub>2</sub>, OH, OMe  
 30 R = C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyl  
 Me = H, Na, K, Mg, Ca

m, n = 0 - 4  
 p, q = 0 - 45000

35 bedeuten.

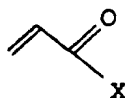
Die Vernetzer der Formel (III) bewirken über ihre endständigen Carboxyl- oder Estergruppen unter Ausbildung einer Amidfunktion  
 40 eine Vernetzung mit den Aminogruppen enthaltenden Verbindungen. Zu dieser Klasse von Vernetzersystemen gehören auch die Umsetzungsprodukte von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern mit Alkyldiaminen und Polyalkylenpolyaminen, z.B. eignen sich die Additionsprodukte von Ethylendiamin, Diethylentriamin,  
 45 Triethyltetramin, Tetraethylenpentaamin sowie von Polyethylenimin mit Molmassen von beispielsweise 129 bis 50000 an Acrylsäure- oder Methacrylsäureester, wobei man auf 1 Mol der Amin-



## 15

komponente mindestens 2 Mol der Acrylsäure- oder Methacrylsäure-  
 ester einsetzt. Als Ester monoethylenisch ungesättigter Carbon-  
 säuren setzt man bevorzugt die C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylester der Acryl-  
 säure oder Methacrylsäure ein. Besonders bevorzugt zur Her-  
 5 stellung der Vernetzer werden Acrylsäuremethylester und Acryl-  
 säureethylester. Die Vernetzer, die durch Michael-Addition von  
 Polyalkylenpolyaminen und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren,  
 Estern, Amiden oder Anhydriden hergestellt werden, können mehr  
 als zwei funktionelle Gruppen aufweisen. Die Anzahl dieser Grup-  
 10 pen hängt davon ab, in welchem Mol-Verhältnis die Reaktionsteil-  
 nehmer bei der Michael-Addition eingesetzt werden. So kann man  
 z.B. an ein Mol eines 10 Stickstoffatome enthaltenden Poly-  
 alkylendiamins 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 Mol an  
 ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. ihren Derivaten nach  
 15 Art einer Michael-Addition anlagern. An jeweils 1 Mol Poly-  
 alkylendiamine und Alkylendiamine können mindestens 2 bis höch-  
 stens 4 Mol der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. ihrer  
 Derivate nach Art einer Michael-Addition angelagert werden.

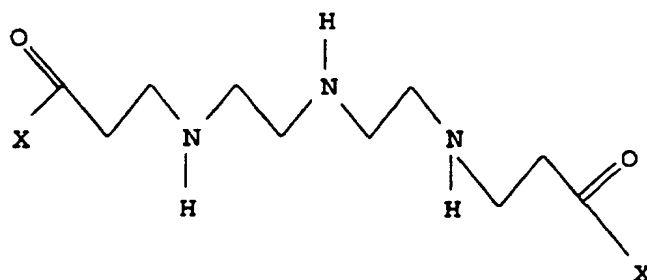
20 Bei der Umsetzung von Diethylentriamin und einer Verbindung der  
 Formel



25

in der X = OH, NH<sub>2</sub> oder OR<sup>1</sup> und R<sup>1</sup> = C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyl bedeutet,  
 entsteht nach Art einer Michaeladdition beispielsweise ein Vernet-  
 zer der Struktur

30



35

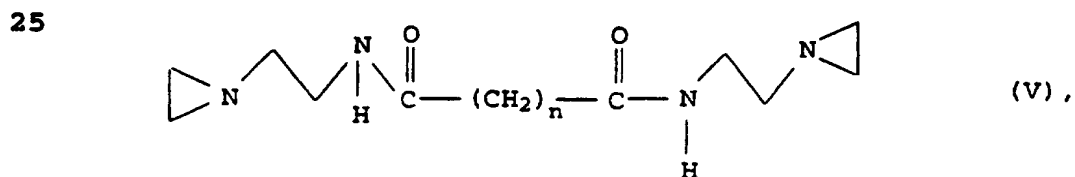
40 in der X = NH<sub>2</sub>, OH oder OR<sup>1</sup> und  
 R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyl steht.

Die sekundären NH-Gruppen in den Verbindungen der Formel IV  
 können gegebenenfalls mit Acrylsäure, Acrylamid oder Acrylestern  
 45 nach Art einer Michael-Addition reagieren.

## 16

Als Vernetzer der Gruppe (3) verwendet man vorzugsweise die Verbindungen der Formel II, die mindestens 2 Carboxylgruppen enthalten und durch Umsetzung von Polyetherdiaminen, Ethylendiamin oder Polyalkylenpolyaminen mit Maleinsäureanhydrid erhältlich sind oder mindestens 2 Estergruppen enthaltende Michael-Additionsprodukte aus Polyetherdiaminen, Polyalkylenpolyaminen oder Ethylendiamin und Estern der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit jeweils einwertigen 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

- 10 Als halogenfreie Vernetzer der Gruppe (4) kommen Reaktionsprodukte in Betracht, die durch Umsetzung von Dicarbonsäureestern, die mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen vollständig verestert sind, mit Ethylenimin hergestellt werden. Geeignete Dicarbonsäureester sind beispielsweise Oxalsäure-  
 15 redimethylester, Oxalsäurediethylester, Bernsteinsäuredimethylester, Bernsteinsäurediethylester, Adipinsäuredimethylester, Adipinsäurediethylester und Glutarsäuredimethylester. So erhält man beispielsweise bei der Umsetzung von Diethyloxalat mit Ethylenimin Bis- $[\beta-(1\text{-Aziridino})\text{ethyl}]$ oxalsäureamid. Die Dicarbonsäure-  
 20 ester werden mit Ethylenimin beispielsweise im Molverhältnis von 1 zu mindestens 4 umgesetzt. Reaktive Gruppe dieser Vernetzer sind die endständigen Aziridingruppen. Diese Vernetzer können beispielsweise mit Hilfe der Formel V charakterisiert werden:



- 30 worin  $n = 0$  bis 22 bedeutet.

Die oben beschriebenen Vernetzer können entweder allein oder in Mischung bei der Reaktion mit wasserlöslichen, Aminogruppen ent-  
 35 haltenden Polymeren, Diaminen oder Polyalkylenpolyaminen eingesetzt werden. Die Vernetzungsreaktion wird dabei in allen Fällen höchstens soweit geführt, daß die entstehenden Produkte noch wasserlöslich sind, z.B. sollen sich mindestens 10 g des vernetzten Polymeren in 1 l Wasser bei einer Temperatur von 20°C  
 40 lösen. Die Vernetzungsreaktion erfolgt in bekannter Weise durch Erhitzen der Reaktionskomponenten bei Temperaturen von 50 bis 220, vorzugsweise bei Temperaturen von 60 bis 100°C. Sofern die Vernetzungsreaktion bei Temperaturen oberhalb von 100°C in wäßrigem Medium durchgeführt wird, benötigt man dafür druckdicht  
 45 ausgelegte Apparaturen, z.B. einen mit einem Rührer ausgestatteten Autoklaven.

Als wasserlösliche, Aminogruppen enthaltende Polymere kommen außerdem Reaktionsprodukte in Betracht, die erhältlich sind durch Umsetzung von Michaeladditionsprodukten aus Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen sowie Mischungen der genannten Verbindungen und monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen mit mindestens bifunktionellen Vernetzern. Solche Reaktionsprodukte sind beispielsweise aus der WO-A-94/184743 bekannt. Zu ihrer Herstellung kommen außer den halogenhaltigen Vernetzern besonders die oben beschriebenen Klassen von halogenfreien Vernetzern in Betracht.

Eine weitere Klasse von Aminogruppen, vorzugsweise Ethylenimineinheiten enthaltenden Polymeren ist aus der WO-A-94/12560 bekannt. Es handelt sich hierbei um wasserlösliche, vernetzte, teilweise amidierte Polyethylenimine, die erhältlich sind durch

- Reaktion von Polyethylenimininen mit einbasischen Carbonsäuren oder ihren Estern, Anhydriden, Säurechloriden oder Säureamiden unter Amidbildung und

- Umsetzung der amidierten Polyethylenimine mit mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzern.

Die einbasischen Carbonsäuren haben beispielsweise 1 bis 28, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atome und können gegebenenfalls eine oder mehrere ethylenische Doppelbindungen enthalten, z.B. Ölsäure oder Linolensäure.

Die Molmassen der in Betracht kommenden Polyethylenimine können bis zu 2 Mio. betragen und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 1000 bis 50000. Die Polyethylenimine werden partiell mit einbasischen Carbonsäuren amidiert, so daß beispielsweise 0,1 bis 90, vorzugsweise 1 bis 50 % der amidierbaren Stickstoffatome in den Polyethylenimininen als Amidgruppe vorliegt. Geeignete, mindestens zwei funktionelle Doppelbindungen enthaltende Vernetzer sind oben genannt. Vorzugsweise werden halogenfreie Vernetzer eingesetzt.

Bei der Reaktion von Aminogruppen enthaltenden Verbindungen mit Vernetzern setzt man beispielsweise auf 1 Gewichtsteil einer Aminogruppen enthaltenden Verbindung 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gewichtsteile mindestens eines Vernetzers ein.

Andere Aminogruppen enthaltende Additionsprodukte, die bei der Ultrafiltration eingesetzt werden sind Polyethylenimine sowie quaternisierte Polyethylenimine. Es kommen hierfür z.B. sowohl Homopolymerisate von Ethylenimin als auch Polymere in Betracht,

- die beispielsweise Ethylenimin aufgepfropft enthalten. Die Homopolymerisate werden beispielsweise durch Polymerisieren von Ethylenimin in wäßriger Lösung in Gegenwart von Säuren, Lewis-Säuren oder Alkylierungsmitteln wie Methylchlorid, Ethylchlorid, Propylchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorethylen hergestellt. Die so erhältlichen Polyethylenimine haben eine breite Molmassenverteilung und Molmassen von beispielsweise 129 bis  $2 \cdot 10^6$ , vorzugsweise 430 bis  $1 \cdot 10^6$ .
- 10 Die Polyethylenimine und die quaternisierten Polyethylenimine können gegebenenfalls mit einem mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzer umgesetzt sein. Die Quaternisierung der Polyethylenimine kann beispielsweise mit Alkylhalogeniden wie Methylchlorid, Ethylchlorid, Hexylchlorid, Benzylchlorid oder Laurylchlorid sowie mit beispielsweise Dimethylsulfat vorgenommen werden. Weitere geeignete Aminogruppen enthaltende Polymere, deren Qualität durch Ultrafiltration verbessert werden kann, sind durch Strecker-Reaktion modifizierte Polyethylenimine, z.B. die Umsetzungsprodukte von Polyethylenimin
- 20 iminen mit Formaldehyd und Natriumcyanid unter Hydrolyse der dabei entstehenden Nitrile zu den entsprechenden Carbonsäuren. Diese Produkte können gegebenenfalls mit einem mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzer umgesetzt sein.
- 25 Außerdem eignen sich phosphonomethylierte Polyethylenimine und alkoxylierte Polyethylenimine, die beispielsweise durch Umsetzung von Polyethylenimin mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhältlich sind. Die phosphonomethylierten und die alkoxylierten Polyethylenimine können gegebenenfalls mit einem mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzer umgesetzt sein. Die alkoxylierten Polyethylenimine enthalten pro NH-Gruppe 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 20 Alkylenoxid-Einheiten. Die Molmasse der Polyethylenimine kann bis zu 2 Millionen betragen. Vorzugsweise verwendet man für die Alkoxylierung Polyethylenimine mit Mol-
- 30 massen von 1000 bis 50000. Weitere geeignete wasserlösliche Aminogruppen enthaltende Polymere sind Umsetzungsprodukte von Polyethylenimin
- 35 en mit Diketenen, z.B. von Polyethylenimin
- 40 en einer Molmasse von 1000 bis 50000 mit Distearylidiketen. Auch solche Produkte können gegebenenfalls mit einem mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzer umgesetzt sein. Weitere geeignete wasserlösliche Kondensationsprodukte sind vernetzte, durch Streckerreaktion carboxymethylierte Polyethylenimine, die durch Umsetzung von carboxymethylierten Polyethylenimin
- 45 en mit mindestens einem der obengenannten Vernetzer erhältlich sind.

Die oben beschriebenen wasserlöslichen Aminogruppen enthaltenden Polymeren mit breiter Molmassenverteilung werden erfindungsgemäß der Ultrafiltration unterworfen. Die hierbei als Permeat abgetrennten niedermolekularen Anteile an Kondensaten oder Additionsprodukten können in den Herstellungsprozeß, der bei der Ultrafiltration als Ausgangsprodukte eingesetzten wasserlöslichen Polymeren zurückgeführt werden, d.h. sie werden zur Synthese von breit verteilten, wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Polymeren eingesetzt, die dann erneut der Ultrafiltration an Membranen unterworfen werden, wobei man 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Polymeren, an niedermolekularen Polymeren als Permeat abtrennt. Die niedermolekularen Anteile können somit aus den wasserlöslichen Aminogruppen enthaltenden Polymeren mit breiter Molmassenverteilung abgetrennt und nach einer Erhöhung der Molmasse in den Prozeß der Ultrafiltration zurückgeführt werden. Sofern die Konzentration der abgetrennten niedermolekularen Anteile an Polymeren im Permeat zu gering ist, wird das Permeat durch Abdestillieren von Wasser aufkonzentriert, z.B. stellt man eine Konzentration von 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% an Polymer ein. Die in dem abgetrennten Permeat enthaltenen niedermolekularen Anteile an Polymeren können beispielsweise mit Ethylenimin gepfropft werden. Die Umsetzung wird im wäßrigen Medium beispielsweise bei Temperaturen von 50 bis 200°C unter Einwirkung von Säuren wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder von Lewis-Säuren durchgeführt.

Die bei der Ultrafiltration mit dem Permeat abgetrennten niedermolekularen Anteile an Aminogruppen enthaltenden Polymeren können auch mit mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisenden Vernetzern zu höhermolekularen Polymeren mit breiter Molmassenverteilung umgesetzt werden, die dann erneut der Ultrafiltration unterworfen werden. Geeignete Vernetzer sind bereits oben angegeben worden.

Die bei der Ultrafiltration abgetrennten niedermolekularen Anteile an Polymeren können auch dahingehend zu Produkten mit breiter Molmassenverteilung aufgearbeitet werden, daß man sie zunächst mit Ethylenimin umsetzt und die dabei erhältlichen Reaktionsprodukte mit mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisenden Vernetzern reagieren läßt. Diese so erhältlichen Polymeren mit breiter Molmassenverteilung werden in die Ultrafiltration zurückgeführt, um daraus die hochmolekularen Anteile mit engerer Molmassenverteilung und einer Viskosität von mindestens 120 mPas (gemessen in 10 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C und pH 10) zu gewinnen. Die als Retentat anfallenden höher molekularen bzw. hochmolekularen Anteile an Ethylenimin-Einheiten enthaltenden Polymeren können gegebenenfalls aus den wäßrigen

Lösungen isoliert werden, indem man z.B. das Wasser abdampft. Der überwiegende Teil der Ethylenimin-Einheiten enthaltenden Polymeren mit engerer Molmassenverteilung wird jedoch in Form wässriger Lösungen angewendet. Die Konzentration der wässrigen

- 5 Lösungen beträgt beispielsweise im Fall der mit Ethylenimin gepfropften und vernetzten Polyamidoamine 5 bis 25, vorzugsweise 7 bis 20 Gew.-%.

- Besonders bevorzugt werden als wasserlösliche Aminogruppen ent-
- 10 haltende Kondensate und/oder Additionsprodukte solche Reaktionsprodukte eingesetzt, die durch Pfropfen von Polyamidoaminen mit Ethylenimin und anschließende Reaktion mit mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzern erhältlich sind. Als Vernetzer kommen hierfür vorzugsweise halogenfreie bifunktionelle
- 15 Verbindungen in Betracht, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

- (1) Ethylencarbonat, Propylencarbonat und/oder Harnstoff,
- 20 (2) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und deren Estern, Amiden und Anhydriden, mindestens zweibasischen gesättigten Carbonsäuren oder Polycarbonsäuren sowie den jeweils davon abgeleiteten Estern, Amiden und Anhydriden.
- 25 (3) Umsetzungsprodukten von Polyetherdiaminen, Alkylendiaminen, Polyalkylenpolyaminen, Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen oder deren Gemischen mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Estern, Amiden oder Anhydriden monoethylenisch ungesättigter Coarbonsäuren, wobei die Umsetzungsprodukte
- 30 mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, Carbonsäureamid-, Carboxyl- oder Estergruppen als funktionelle Gruppen aufweisen,
- (4) mindestens zwei Aziridinogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukten von Dicarbonsäureestern mit Ethylenimin
- 35

- sowie Mischungen der genannten Vernetzer und mit Epichlorhydrin beidseitig endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole oder Block-
- 40 zugt werden vernetzte, mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine auf Basis von Adipinsäure und Diethylentriamin und/oder Triethylentetramin eingesetzt. Solche Kondensationsprodukte sind beispielsweise aus der zum Stand der Technik genannten
- US-A-4 144 123 bekannt. Zu den besonders bevorzugten vernetzten,
- 45 mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen gehören diejenigen Reaktionsprodukte, die in Gegenwart von halogenfreien Vernetzern auf Basis von Michael-Additionsprodukten von Polyetherdiaminen

## 21

mit Molmassen von 400 bis 5000 oder von Polyaminen mit Molmassen von 129 bis 50000 an Acrylsäureester oder von Umsetzungsprodukten von Maleinsäureanhydrid mit Polyetherdiaminen, vgl. Formel II erhältlich sind.

5

Bei der Ultrafiltration werden wasserlösliche, Aminogruppen enthaltende Kondensate oder Additionsprodukte mit einer Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  von 2 bis 350 mit einer Viskosität in 10 %iger wäßriger Lösung bei 20°C und pH 10 von mindestens 120 mPas als

- 10 Retentat erhalten. Diese enger verteilten Aminogruppen enthaltenden Polymeren werden als Retentions-, Entwässerungs-, Flockungs- und Fixiermittel bei der Herstellung von Papier verwendet. Sie werden zu diesem Zweck dem Papierstoff in den üblichen Mengen von beispielsweise 0,01 bis 1 Gew.-% zugesetzt.
- 15 Gegenüber der gleichen Menge an breit verteilten Aminogruppen enthaltenden Polymeren gleicher Zusammensetzung erhält man mit dem im Retentat verbleibenden Anteil an wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensaten und/oder Additionsprodukten eine überraschend gesteigerte Retentions- und Entwässerungswirkung.

20

Ebenso sind die als Retentat anfallenden Anteile an Polymeren in Kombination mit anionischen, neutralen oder kationischen hochmolekularen Polyacrylamiden in hervorragender Weise als Retentions-, Entwässerungs- oder Fixiermittel geeignet. Ähnliche Systeme sind aus der Literatur bekannt, vgl. EP-A-0 223 223, EP-A-0 235 893 und EP-A-0 335 575.

- Auch Kombinationen der als Retentat anfallenden Anteile an Polymeren mit kolloidaler Kieselsäure bzw. Bentoniten alleine oder
- 30 zusätzlich noch anionischen, neutralen oder kationischen hochmolekularen Polyacrylamiden als dritter Komponente sind in ganz besonderer Weise als Retentions-, Entwässerungs- oder Fixiermittel bei der Herstellung von Papier einsetzbar. Verfahren zur Herstellung von Papier mit kationischen Hilfsmitteln, die keiner besonderen Nachbehandlung wie zum Beispiel einer Ultrafiltration unterworfen wurden, sind beispielsweise bekannt aus EP-A-0 223 223, EP-A-0 235 893 und EP-A-0 335 575. Setzt man bei den Verfahren, die z.B. aus den vorstehend genannten Literaturstellen bekannt sind, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Ultra-
- 40 filtration erhältlichen Retentate von Aminogruppen enthaltenden Kondensaten oder Additionsprodukten ein, so erhält man eine signifikante Verbesserung der Entwässerungsgeschwindigkeit und Retention bei der Papierherstellung.

- 45 Die bei der Ultrafiltration als Retentat anfallenden Anteile an Polymeren werden außerdem als Flockungsmittel für Klärschlamm, als Haftvermittler bei der Herstellung von Verbundfolien, als

## 22

Additiv in Haar- und Hautpflegemitteln und als Mittel zur Immobilisierung von anionischen Wirkstoffen z.B. bei der Herstellung von Medikamenten verwendet.

- 5 Als Haftvermittler für die Herstellung von Verbundfolien werden vorzugsweise die bei der Ultrafiltration erhältlichen Retentate von Polyethylenimininen verwendet, die eine Molmasse von beispielsweise  $10^5$  bis  $2 \cdot 10^6$  haben. Solche Retentate ergeben festere Verbunde mit einer erhöhten Alterungsbeständigkeit. Da die nieder-
- 10 molekularen Bestandteile aus den ultrafiltrierten Polyethylenimininen abgetrennt sind, eignen sich die Retentate insbesondere als Primer für die Herstellung von Lebensmittelverpackungen sowie als Additiv in Haar- und Hautpflegemitteln.
- 15 Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern sich nichts anderes ergibt.

Die Viskositäten wurden - falls aus den Beispielen nichts anderes hervorgeht - in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20°C, einer Kon-

20 zentration von 10 Gew.-% und einem pH-Wert von 10 gemessen.

In den Beispielen, in denen eine Ultrafiltration beschrieben ist, wurden jeweils Hohlfaserkartuschen der Firma A/G-Technology Corp., Needham, MA, USA, verwendet. Die Ausschlußgrenzen (=

25 Trenngrenzen oder Cut-off-Grenzen) der Membranen der Hohlfaserkartuschen sind in den Beispielen angegeben. Die Ultrafiltration wurde in allen Fällen beendet, sobald die Leitfähigkeit des Permeats auf Werte unterhalb von 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  fiel.

## 30 Beispiele

Polymere 1a) und 1b)

Polymer 1a)

35

Nach der in der DE-B-24 34 816, Beispiel 3, angegebenen Vorschrift wird durch Kondensieren von Adipinsäure mit Diethylentriamin ein Polyamidoamin hergestellt und anschließend in wäßriger Lösung mit soviel Ethylenimin gefropft, daß das Polyamidoamin

40 pro basischer Stickstoffgruppierung 6,7 Ethylenimin-Einheiten aufgepfropft enthält. Eine 10 %ige wäßrige Lösung des Polymeren hat eine Viskosität von 22 mPas.

45



## Polymer 1b)

Polymer 1a (mit Ethylenimin gepfropftes Polyamidoamin) wird durch Umsetzung mit einem Bis-Glycidylether eines Polyethylenglykols 5 der mittleren Molmasse von 2000 gemäß den Angaben in Beispiel 3 der DE-B-24 34 816 vernetzt. Man erhält ein Ethylenimin-Einheiten enthaltendes Polymer mit einer breiten Molmassenverteilung ( $M_w/M_n$  von 400) und einer Viskosität von 120 mPas (bestimmt in 10%iger wäßriger Lösung bei 20°C und pH 10). Die Konzentration der 10 wäßrigen Lösung beträgt 12,5 %, der pH-Wert liegt bei pH= 10.

## Polymer 2

Copolymerisat aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat, das 15 mit Methylchlorid quaternisiert ist mit einem Gehalt an Acrylamid von 84 Mol-% und einer Molmasse von ca. 10 Mio.

## Beispiel 1

20 4,8 kg der oben beschriebenen 12,5 %igen wäßrigen Lösung von Polymer 1b wurden der Ultrafiltration an einer Membran mit einer Trenngrenze für Polymere mit Molmassen von 100000 (Trenngrenze = Ausschlußgrenze = Cut-off-Grenze) unterworfen. Die Membranen lagen in Form einer Hohlfaserkartusche vor. Durch Zusatz von 10 kg 25 Wasser wurde das Volumen auf der Retentatseite aufrecht erhalten. Die Ultrafiltration wurde beendet, nachdem die Leitfähigkeit des Permeats unter 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  lag. Auf der Retentatseite befanden sich nach Abschluß der Ultrafiltration 40 % eines wasserlöslichen, Ethylenimin-Einheiten enthaltenden Polymers 1b mit einer Mol- 30 massenverteilung  $M_w/M_n$  von 15. Die Viskosität des enger verteilten Polymeren betrug 520 mPas (gemessen in 10%iger wäßriger Lösung bei pH 10 und 20°C). 60 %, bezogen auf Polymer 1b, wurden als Permeat abgetrennt. Das Permeat wurde mit Hilfe eines Fallfilmverdampfers auf eine Konzentration von 45 % aufkonzentriert. Die 35 Viskosität der abgetrennten niedermolekularen Anteile betrug 24 mPas (bestimmt in 10%iger wäßriger Lösung bei 20°C und pH 10).

## Beispiel 2

40 Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß man unter Aufrechterhalten des Volumens auf der Retentatseite 2 kg Wasser zusetzte. Nach Abschluß der Ultrafiltration befanden sich auf der Retentatseite 60 %, bezogen auf Polymer 1b. Dieses Polymer hatte eine Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  von 300 und eine Viskosität von 45 150 mPas (gemessen in 10%iger wäßriger Lösung bei 20°C). Die Polymerkonzentration des Permeats wurde durch Abdestillieren von Wasser über einen Fallfilmverdampfer auf 45 % eingestellt. Die

## 24

niedermolekularen Polymeranteile des Permeats hatten eine Viskosität von 25 mPas.

## Beispiel 3

5

In einem Kolben, der mit einem Rührer und einem Rückflußkühler ausgestattet war, wurden 100 g des im Beispiel 1 abgetrennten niedermolekularen Polymeren in Form der 45 %igen wäßrigen Lösung mit 1,7 g 96 %iger Schwefelsäure versetzt und auf eine Temperatur von 85°C erwärmt. Sobald diese Temperatur erreicht war, gab man 50 g Ethylenimin als 60 %ige wäßrige Lösung zu. Im Verlauf der 6 h dauernden Reaktion fügte man 66 g Wasser zu.

## Beispiel 4

15

In einem mit einem Rührer und Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 100 g der gemäß Beispiel 1 abgetrennten niedermolekularen Anteile als 45 %ige wäßrige Lösung vorgelegt, mit 1,7 g 96 %iger Schwefelsäure versetzt und auf eine Temperatur von 90°C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht war, gab man 100 g Ethylenimin als 60 %ige wäßrige Lösung zu und fügte im Verlauf der Reaktion nochmals 107 g Wasser zu.

## Beispiel 5

25

50 g an niedermolekularem Polymer, das als Permeat im Beispiel 1 erhalten wurde, wurde als 25 %ige wäßrige Lösung in einem Kolben vorgelegt, der mit Rührer und Rückflußkühler ausgestattet war. Bei einer Temperatur von 70°C fügte man 13,5 g einer 20 %igen wäßrigen Lösung des Bis-Glycidylethers eines Polyethylenglycols der Molmasse 2000 zu. Anschließend wurde der pH-Wert des Reaktionsgemisches auf 7,8 eingestellt. Die Reaktionslösung enthielt 26,6 % Feststoffanteile und hatte eine Viskosität von 625 mPas.

## 35 Beispiel 6

50 g des Reaktionsproduktes aus Beispiel 3 wurden als 25 %ige wäßrige Lösung in einem Reaktor vorgelegt, auf 70°C erhitzt und durch Zugabe von 12 g eines Bis-Glycidylethers von Polyethylenglycol mit einer Molmasse von 2000 in Form einer 20 %igen wäßrigen Lösung vernetzt. Der pH-Wert des Reaktionsprodukts wurde auf 7,8 eingestellt. Die wäßrige Lösung hatte einen Feststoffgehalt von 26 % und eine Viskosität von 670 mPas.

45

## Beispiel 7

50 g des im Beispiel 4 beschriebenen Reaktionsprodukts wurden in Form einer 25 %igen wäßrigen Lösung in einem Reaktor vorgelegt  
5 und bei einer Temperatur von 70°C mit 10 g des Bis-Glycidylethers eines Polyethylenglycols der Molmasse 2000 in Form einer 20 %igen wäßrigen Lösung vernetzt. Der pH-Wert wurde im Anschluß an die Reaktion auf 7,8 eingestellt. Man erhielt eine wäßrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 27,1 % und einer Viskosität von  
10 610 mPas (bestimmt bei 20°C).

Die oben beschriebenen Produkte wurden als Entwässerungs-, Retentions- und Fixiermittel bei der Herstellung von Papier getestet. Als Maß für die Entwässerungsleistung wurde die Entwässerungszeit  
15 nach Schopper-Riegler bestimmt. Als Maß für die Retention von Faser-, Fein- und Füllstoffen wurde die optische Durchlässigkeit des ablaufenden Siebwassers herangezogen. Die Messungen erfolgten mit Hilfe eines Photometers der Firma Lange bei 588 nm.

20 Als Maß für die Fixierleistung von Fein- und Füllstoffen (Reinigung von belasteten geschlossenen Wasserkreisläufen) wurde die Extinktion (Lange-Photometer, 340 nm) in mit Fixiermittel behandeltem Wasser gemessen. Als Vergleich mit dem Stand der Technik wurde Polymer 1b verwendet.

25

Die im Folgenden angegebenen Meßergebnisse sind Mittelwerte aus 5 Messungen. Retentions- und Entwässerungsmittel wurden in Mengen von 0,01 bis 0,08 und Fixiermittel in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Feststoffe, dem Papierstoff  
30 zugesetzt.

## Beispiel 8

Aus 100 Teilen unbedrucktem Zeitungspapier mit einem Füllstoffgehalt von 10 % und 40 Teilen natürlicher Kreide (Typ DX 1 der Firma Omya) wurde eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 5 g/l und einem Mahlgrad von 50°SR (Schopper-Riegler) hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe betrug 7,7. Der Papierstoff wurde in mehrere Proben geteilt, die dann mit den in Tabelle 1 angegebenen Mengen an  
40 Polymeren versetzt wurden. Von jeder Probe wurden die Entwässerungszeiten für jeweils 600 ml Filtrat im Schopper-Riegler-Testgerät bestimmt.

45

## 26

In Abänderung der oben angegebenen Vorschrift wurde im Vergleichsbeispiel 1 die Entwässerungsgeschwindigkeit für den oben angegebenen Papierstoff in Abwesenheit eines Polymers bestimmt. Die Ergebnisse sind jeweils in Tabelle 1 angegeben.

5

Tabelle 1

10	Beispiel 8	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Entwässerungszeit [sec.]
	a)	Retentat von Beispiel 1	0,01	261
15	b)	"	0,02	154
	c)	"	0,04	65
	d)	"	0,08	28
20	Vergl.-Beispiel 1	-	-	402
	2a)	Polymer 1b	0,02	263
	2b)	"	0,04	168
	2c)	"	0,08	89
25	3a)	Polymer 2	0,01	315
	3b)	"	0,02	218
	3c)	"	0,04	82

## 30 Beispiel 9

Der im Beispiel 8 beschriebene Papierstoff wurde mit Ausnahme von Vergleichsbeispiel 4 mit den in Tabelle 2 angegebenen Mengen an Polymer versetzt und jeweils auf einer Versuchspapiermaschine mit einem Langsieb und angeschlossenen Akumat (Obersieb) bei einer Maschinengeschwindigkeit von 50 m/Min und einer Bahnbreite von 74 cm zu Papier mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> verarbeitet. Mit Hilfe einer automatisch arbeitenden Messanlage wurde der Füllstoffgehalt des Papiers jeweils automatisch bestimmt. Der Füllstoffgehalt des Papiers ist in Tabelle 2 jeweils angegeben. Er ist ein Maß für die Füllstoffretention.

45

Tabelle 2

5	Beispiel 9	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Füllstoffgehalt des Papiers [%]
	a)	Retentat von Beispiel 1	0,01	29,4
10	b)	"	0,02	34,3
	c)	"	0,04	35,5
	d)	"	0,08	35,7
15	Vergl.-Beispiel 4	-	-	18
	5a)	Polymer 1b	0,02	30,2
	5b)	"	0,04	34,2
	5c)	"	0,08	35,6
20	6a)	Polymer 2	0,01	28,7
	6b)	"	0,02	32,0
	6c)	"	0,04	35,7

## 25 Beispiel 10

Aus 100 Teilen bedrucktem Zeitungspapier wurde eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 5 g/l und einem Mahlgrad von 50° SR hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe beträgt 7,7. Zu Proben dieses

30 Papierstoffs wurden mit Ausnahme von Vergleichsbeispiel 7 die in Tabelle 3 jeweils angegebenen Mengen an Polymeren zugesetzt und in einem Schopper-Riegler-Testgerät die Entwässerungszeiten für jeweils 600 ml Filtrat gemessen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

35

40

45

Tabelle 3

5	Beispiel 10	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Entwässerungszeit [sec.]
	a)	Retentat von Beispiel 1	0,01	265
10	b)	"	0,02	175
	c)	"	0,04	76
	d)	"	0,08	42
15	Vergl.-Beispiel			
	7	-	-	404
	8a)	Polymer 1b	0,02	283
	8b)	"	0,04	173
	8c)	"	0,08	95
20	9a)	Polymer 2	0,01	243
	9b)	"	0,02	135

## Beispiel 11

- 25 Der im Beispiel 10 beschriebene Papierstoff wurde jeweils mit den in Tabelle 4 angegebenen Mengen an Polymeren versetzt und auf einer Versuchspapiermaschine mit einem Langsieb und angeschloss-
- 30 70 g/m<sup>2</sup> entwässert. Mit Hilfe einer automatisch arbeitenden Messanlage wurde der Füllstoffgehalt im Papier bestimmt, der ein Maß für die Füllstoffretention ist. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben. Im Vergleichsbeispiel 10 wurde der
- 35 im Beispiel 10 beschriebene Papierstoff ohne weiteren Zusatz entwässert.

40

45

Tabelle 4

5	Beispiel 11	ingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Füllstoffgehalt des Papiers [%]
	a)	Retentat von Beispiel 1	0,01	7,1
10	b)	"	0,02	8,3
	c)	"	0,04	10,7
	d)	"	0,08	10,5
	Vergl. - Beispiel			
15	10	-	-	4,9
	11a)	Polymer 1b	0,02	8,0
	11b)	"	0,04	8,9
	11c)	"	0,08	9,5
20	12a)	Polymer 2	0,01	7,5
	12b)	"	0,02	8,2
	12c)	"	0,04	9,2

## 25 Beispiel 12

Aus 50 Teilen gebleichtem Kiefernulfatzellstoff, 50 Teilen gebleichtem Buchensulfitzellstoff und 30 Teilen einer natürlichen Kreide (Typ DX 1 der Firma Omya) wurde eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 5 g/l und einem Mahlgrad von 27° SR hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe betrug 7,2. Mit Ausnahme von Vergleichsbeispiel 13 wurden zu Proben dieses Papierstoffs die in Tabelle 5 angegebenen Mengen an Polymer zugegeben und jeweils die Entwässerungszeiten für 600 ml Filtrat in einem Schopper-Riegler-Testgerät bestimmt. Die Entwässerungszeiten sind in Tabelle 5 angegeben.

40

45

Tabelle 5

5	Beispiel 12	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Entwässerungszeit [sec.]
	a)	Retentat von Beispiel 1	0,02	60
10	b)	"	0,04	35
	Vergl.-Beispiel			
	13	-	-	114
15	14a)	Polymer 1b	0,02	96
	14b)	"	0,04	65
	15	Polymer 2	0,02	90

## Beispiel 13

- 20 Aus dem im Beispiel 12 beschriebenen Papierstoff wurden mit Ausnahme von Vergleichsbeispiel 16 die in Tabelle 6 angegebenen Mengen an Polymer zugesetzt. Auf einer Versuchspapiermaschine mit einem Langsieb und angeschlossenem Akumat (Obersieb) und einer
- 25 Bahnbreite von 74 cm wurden bei unterschiedlichen Maschinengeschwindigkeiten Papier mit einem Flächengewicht von 70 g/m<sup>2</sup> hergestellt. Der Füllstoffgehalt der Papiere wurde mit Hilfe einer automatisch arbeitenden Meßanlage bestimmt. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

30

35

40

45



Tabelle 6

5	Beispiel 13	eingesetz- tes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trok- kenen Papier- stoff [%]	Maschinen- geschwin- digkeit [m/min]	Füllstoff- gehalt des Papiers [%]
10	a)	Retentat von Beispiel 1	0,02	50	27,7
	b)	"	0,04	52	29,1
15	Vergl.- Beispiel				
	16	-	-	40	11,2
	17a)	Polymer 1b	0,02	46	25,4
	17b)	"	0,04	48	27,5
20	18a)	Polymer 2	0,01	48	18,2
	18b)	"	0,02	50	24,8

## Beispiel 14

- 25 Aus 100 Teilen unbedrucktem Zeitungspapier mit einem Füllstoffgehalt von ca. 10 % und 10 Teilen China Clay (Type X 1 der Firma ECC) wurde eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 5 g/l und einem Mahlgrad von 50° SR hergestellt. Der pH-Wert betrug 7,6. Mit Ausnahme von Vergleichsbeispiel 19 wurden zu diesem Papierstoff je-
- 30 weils die in Tabelle 7 angegebenen Mengen an Polymer zugegeben und die Entwässerungszeiten der so erhaltenen Papierstoffe in einem Schopper-Riegler-Testgerät und die optische Durchlässigkeit des Siebwassers bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 angegeben.

35

40

45

Tabelle 7

5	Beispiel 14	eingesetz- tes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trok- kenen Papier- stoff [%]	Entwässe- rungszeit [sec.]	Optische Durchläs- sigkeit [%]
10	a)	Retentat von Beispiel 1	0,02	41	64
	b)	"	0,04	27	79
15	c)	"	0,06	21	80
	b)	"	0,08	19	84
	Vergl.- Beispiel				
	19	-	-	92	23
20	20a)	Polymer 1b	0,02	58	52
	20b)	"	0,04	43	65
	20c)	"	0,06	34	71
	20d)	"	0,08	30	74

25 Beispiele 15 bis 17

30 Aus 100 Teilen unbedrucktem Zeitungspapier mit einem Füllstoffgehalt von 10 % und 10 Teilen China Clay der Firma ECC, Type X 1, wird eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 2,2 g/l und einem Mahlgrad von 50° SR hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe betrug 7. Mit Ausnahme von Vergleichsbeispiel 21 wird zu Proben dieses Papierstoffs jeweils das in Tabelle 8 jeweils angegebene Polymer in der dort bezeichneten Menge zugesetzt. Nach dem Durchmischen werden die Proben in einem Schopper-Riegler-Testgerät jeweils entwässert und die Entwässerungszeit für 600 ml Filtrat bestimmt. In Tabelle 8 ist außerdem die optische Durchlässigkeit des Filtrats angegeben.

40

45

Tabelle 8

5	Beispiel	eingesetz- tes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trok- kenen Papier- stoff [%]	Entwässe- rungszeit [sec.]	Optische Durchläs- sigkeit [%]
10	15a)	Polymer hergestellt nach Beispiel 5	0,02	55	48
15	15b)	"	0,04	43	62
	15c)	"	0,06	36	69
	15d)	"	0,08	29	75
20	16a)	Polymer hergestellt nach Beispiel 6	0,02	54	51
	16b)	"	0,04	38	66
	16c)	"	0,06	30	74
	16d)	"	0,08	26	76
25	17a)	Polymer hergestellt nach Beispiel 7	0,02	54	48
	17b)	"	0,04	38	66
30	17c)	"	0,06	29	73
	17d)	"	0,08	25	77
	Vergl. Beispiel				
35	21a)	Polymer 1b	0,02	53	52
	21b)	"	0,04	38	65
	21c)	"	0,06	31	76
	21d)	"	0,08	26	78
	22	-	-	84	26

40

Beispiele 18 bis 20

45 Aus 100 Teilen unbedrucktem Zeitungspapier mit einem Füllstoffge-  
halt von ca. 10 % und 10 Teilen China Clay der Firma ECC,  
Type X 1, sowie 0,5 % Alaun, bezogen auf trockenen Stoff, wurde  
eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 2,2 g/l und einem Mahlgrad  
von 50° SR hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe betrug 6,0. Mit Aus-

## 34

nahme von Vergleichsbeispiel 23 wurden zu Proben dieses Papierstoffs die in Tabelle 9 jeweils angegebenen Mengen an Polymerisaten zugesetzt und die Entwässerungszeit für 600 ml Filtrat in einem Schopper-Riegler-Testgerät bestimmt. Außerdem ist in Tabelle 9 die optische Durchlässigkeit des Filtrats angegeben.

Tabelle 9

10	Beispiel	eingesetz- tes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trok- kenen Papier- stoff [%]	Entwässe- rungszeit [sec.]	Optische Durchläs- sigkeit [%]
15					
	18a)	Polymer hergestellt nach Beispiel 5	0,02	47	56
20	18b)	"	0,04	37	63
	18c)	"	0,06	33	68
	18d)	"	0,08	30	71
25	19a)	Polymer hergestellt nach Beispiel 6	0,02	47	58
	19b)	"	0,04	34	69
	19c)	"	0,06	29	75
30	19d)	"	0,08	28	76
	20a)	Polymer hergestellt nach Beispiel 7	0,02	45	60
35	20b)	"	0,04	33	68
	20c)	"	0,06	29	74
	20d)	"	0,08	26	77
	Vergl.- Beispiel				
40	23	-	-	77	30
	24a)	Polymer 1b	0,02	44	59
	24b)	"	0,04	34	62
	24c)	"	0,06	29	74
45	24d)	"	0,08	27	76

## 35

## Beispiele 21 bis 23

Aus 33 Teilen unbedrucktem Zeitungspapier, 33 Teilen Wellpappe und 33 Teilen bedrucktem LWC-Papier wird eine Pulpe mit einer  
5 Stoffdichte von 2 g/l und einem Mahlgrad von 50° SR hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe betrug 7. Mit Ausnahme von Vergleichs-  
beispiel 25 wurden zu Proben dieses Papierstoffs die in Ta-  
belle 10 jeweils angegebenen Mengen an Polymeren zugesetzt und  
die Entwässerungszeiten für 600 ml Filtrat in einem Schopper-  
10 Riegler-Testgerät bestimmt. Außerdem wurde die optische Durchlässigkeit des Filtrats gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 angegeben.

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 10

5	Beispiel	eingesetz- tes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trok- kenen Papier- stoff [%]	Entwässe- rungszeit [sec.]	Optische Durchläs- sigkeit [%]
10	21a)	Polymer hergestellt nach Beispiel 5	0,02	61	44
	21b)	"	0,04	49	56
15	21c)	"	0,06	41	62
	21d)	"	0,08	36	67
20	22a)	Polymer hergestellt nach Beispiel 6	0,02	57	50
	22b)	"	0,04	42	58
	22c)	"	0,06	35	67
	22d)	"	0,08	28	71
25	23a)	Polymer hergestellt nach Beispiel 7	0,02	59	43
	23b)	"	0,04	42	62
30	23c)	"	0,06	35	68
	23d)	"	0,08	29	72
	Vergl. - Beispiel				
	25	-	-	82	27
35	26a)	Polymer 1b	0,02	59	45
	26b)	"	0,04	43	60
	26c)	"	0,06	35	67
	26d)	"	0,08	31	69

40

45

## Beispiele 24 bis 26

Aus 33 Teilen unbedrucktem Zeitungspapier, 33 Teilen Wellpappe und 33 Teilen b drucktem LWC-Papier wird eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 2 g/l und einem Mahlgrad von 50° SR hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe betrug 7. Dieser Pulpe setzte man 0,2 % Wasserglas (fest), bezogen auf trockenen Papierstoff zu. Mit Ausnahme von Vergleichsbeispiel 27 setzte man zu Proben dieses Papierstoffs jeweils die in Tabelle 11 angegebenen Mengen an Polymer zu und bestimmte für diese Proben die Entwässerungszeiten in einem Schopper-Riegler-Testgerät für 600 ml Filtrat. Außerdem wurde die optische Durchlässigkeit der Filtrate gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 angegeben.

15 Tabelle 11

	Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Entwässerungszeit [sec.]	Optische Durchlässigkeit [%]
20	24a)	Polymer hergestellt nach Beispiel 5	0,02	82	21
	24b)	"	0,04	74	27
25	24c)	"	0,06	69	35
	24d)	"	0,08	62	44
30	25a)	Polymer hergestellt nach Beispiel 6	0,02	82	25
	25b)	"	0,04	69	33
	25c)	"	0,06	52	52
	25d)	"	0,08	42	67
35	26a)	Polymer hergestellt nach Beispiel 7	0,02	84	23
	26b)	"	0,04	70	34
	26c)	"	0,06	56	52
40	26d)	"	0,08	50	58
	Vergl. Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Entwässerungszeit [sec.]	Optische Durchlässigkeit [%]
	27	-	-	82	20
45	28a)	Polymer 1b	0,02	75	21
	28b)	"	0,04	71	27

5	V rgl. Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trok- kenen Papierstoff [%]	Entwässe- rungszeit [sec.]	Optische Durchläs- sigkeit [%]
	28c)	"	0,06	67	41
	28d)	"	0,08	56	51

## Beispiel 27

10 4 kg einer 20 %igen wäßrigen Lösung von Polymer 1a) wurden unter Aufrechterhalten des Volumens auf der Retentatseite durch Zusatz von 12 kg Wasser über eine Hohlfaserkartusche der Firma A/G-Technology mit einer Ausschlußgrenze von 3000 filtriert, bis die Leitfähigkeit des Permeats unterhalb von 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  lag. Auf der

15 Retentatseite befanden sich 18,2 % des eingesetzten Polymeren. Das Permeat wurde mit Hilfe eines Fallfilmverdampfers auf eine Konzentration von 62,5 % eingedampft. Ausgangspolymer, Retentat und Filtrat hatten folgende Eigenschaften:

20		Viskosität [mPas]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
		(10 %ige wäbr. Lösung, pH 10, 20°C)	
	Polymer 1a)	22	5,3
25	Retentat	36	2,7
	Permeat	20	4,5

600 g einer 25 %igen wäßrigen Lösung des oben beschriebenen Retentats wurden in einem mit einem Rührer ausgestatteten Reaktor

30 bei einer Temperatur von 70°C mit 55 g einer 20 %igen wäßrigen Lösung eines Bisglycidylether eines Polyethylenglykols der Molmasse 1500 vernetzt. Man erhielt eine 25,8 %ige wäßrige Lösung. Durch Zugabe von Schwefelsäure wurde der pH-Wert auf 7,9 eingestellt. Eine 10 %ige wäßrige Lösung hatte eine Viskosität von 1170 mPas.

35  
Beispiel 28

600 g einer 25 %igen wäßrigen Lösung des Permeats, das im Beispiel 27 beschrieben ist, wurden in einem mit einem Rührer ausgestatteten Reaktor vorgelegt und bei einer Temperatur von 70°C

40 durch Zugabe von 55 g einer 20 %igen wäßrigen Lösung des Bisglycidylethers vom Polyethylenglykol einer Molmasse von 1500 vernetzt. Man erhielt eine wäßrige Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 24,9 %. Der pH-Wert der Lösung wurde durch Zugabe

45 von Schwefelsäure auf 7,8 eingestellt. Eine 10 %ige wäßrige Lösung hatte eine Viskosität von 950 mPas.



## Beispiel 29

4,8 kg einer 12,5 %igen wäßrigen Lösung von Polymer 1b wurden einer Ultrafiltration über eine Hohlfaserkartusche der Fa. A/G-  
5 Technology Corp. mit einer Ausschlußgrenze von 3000 unterworfen. Durch Zusatz von Wasser wurde das Volumen auf der Retentatseite aufrechterhalten. Man erhielt 11,4 kg eines Filtrats (Permeat), das einen Feststoffgehalt von 2,4 % hatte. Hierbei wurden 44 % des Polymeren abgetrennt.

10

## Beispiel 30

Das Retentat von Beispiel 29 wurde der Ultrafiltration über eine Hohlfaserkartusche mit einer Ausschlußgrenze von 10000 unterwor-  
15 fen, wobei man das Volumen auf der Seite des Retentats durch Wasserzusatz aufrechterhielt. Die Menge des Filtrats (Permeat) betrug 6,1 kg, der Feststoffgehalt des Permeats 0,4 %. 8 % Polymer wurden abgetrennt.

## 20 Beispiel 31

Das Retentat von Beispiel 30 wurde der Ultrafiltration in einer Hohlfaserkartusche mit einer Ausschlußgrenze von 30000 unterwor-  
fen. Durch Zusatz von Wasser wurde das Volumen auf der Retentat-  
25 seite aufrechterhalten. Man erhielt 7,1 kg eines Filtrats (Permeat) mit einem Feststoffgehalt von 0,5 %. Man trennte 13 % Polymer ab.

## Beispiel 32

30

Das Retentat von Beispiel 31 wurde unter Aufrechterhaltung des Volumens auf der Retentatseite durch Wasserzusatz über eine Hohlfaserkartusche mit einer Ausschlußgrenze von 100000 ultrafil-  
triert. Man erhielt 8,7 kg Filtrat (Permeat) mit einem Feststoff-  
35 gehalt von 0,7 %. Man trennte 25 % Polymer ab.

## Beispiel 33

Das Retentat von Beispiel 32 wurde unter Aufrechterhalten des Vo-  
40 lumens auf der Retentatseite durch Wasserzusatz über eine Hohlfaserkartusche mit einer Ausschlußgrenze von 300000 ultrafiltriert. Man erhielt 6 kg Filtrat (Permeat) mit einem Feststoffgehalt von 0,3 %. Der Anteil des als Permeat abgetrennten Polymeren betrug  
9 %.

45

## Beispiel 34

Das nach Beispiel 33 erhaltene Retentat wurde unter Aufrechterhaltung des Volumens auf der Retentatseite durch Wasserzusatz  
5 über eine Hohlfaserkartusche mit einer Ausschlußgrenze von 500000 ultrafiltriert. Man erhielt 6,4 kg Filtrat (Permeat) das einen Feststoffgehalt von 0,3 % hatte. Der Anteil des als Permeat abgetrennten Polymeren betrug 12 %.

## 10 Beispiel 35

Das nach Beispiel 34 erhaltene Retentat wurde mit Hilfe fortgesetzter Ultrafiltration über eine Hohlfaserkartusche mit einer Ausschlußgrenze von 500000 bis auf ein Gewicht von 2,1 kg mit  
15 einem Feststoffgehalt von 7,1 % konzentriert.

Die nach den Beispielen 29 bis 35 durch Ultrafiltration abgetrennten Polymeren wurden in den folgenden Beispielen als Entwässerungs-, Retentions- und Fixiermittel bei der Herstellung von  
20 Papier getestet.

## Beispiele 36 und 37

Aus 100 Teilen unbedrucktem Zeitungspapier mit einem Füllstoffgehalt von ca. 10 % und 10 Teilen ChinaClay des Typs X1 der Firma  
25 ECC wurde eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 2,2 g/l und einem Mahlgrad von 61<sup>0</sup>SR hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe lag bei 7,5. Zu Proben dieses Papierstoffs wurden die in Tabelle 12 angegebenen Mengen an Polymeren, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugegeben und mit dem Papierstoff durchmischt. Unmittelbar danach  
30 wurden die Entwässerungszeiten für jeweils 600 ml Filtrat in einem Schopper-Riegler-Testgerät bestimmt. Dabei wurden die in Tabelle 12 angegebenen Ergebnisse erhalten. Zum Vergleich wurde die Blattbildung ohne einen Polymerzusatz und mit einem Zusatz  
35 von Polymer 1b geprüft.

Tabelle 12

Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Entwässerungszeit [sec]	Optische Durchlässig- keit des Filtrats [%]
36a)	hergestellt nach Beispiel 27	0,01	40	72
36b)	hergestellt nach Beispiel 27	0,02	24	82
36c)	hergestellt nach Beispiel 27	0,03	20	87
36d)	hergestellt nach Beispiel 27	0,04	17	88
37a)	hergestellt nach Beispiel 28	0,01	44	60
37b)	hergestellt nach Beispiel 28	0,02	36	70
37c)	hergestellt nach Beispiel 28	0,03	29	76
37d)	hergestellt nach Beispiel 28	0,04	25	81
Vergleichs- beispiel				
29	-	-	69	36
30a)	Polymer 1b)	0,01	43	62

Tabelle 12 (Fortsetzung)

Vergleichs- beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Entwässerungszeit [sec]	Optische Durchläs- sigkeit des Filtrats [%]
30b)	Polymer 1b)	0,02	33	73
30c)	Polymer 1b)	0,03	26	80
30d)	Polymer 1b)	0,04	23	81

## Beispiele 38 bis 44

Aus 100 Teilen unbedrucktem Zeitungspapier mit einem Füllstoffge-  
5 halt von ca. 10 % und 20 Teilen natürlicher Kreide des Typs DX1  
der Firma Omya wurde eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 2,4 g/l  
und einem Mahlgrad von 61°SR hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe  
lag bei 7,5. Zu Proben dieses Papierstoffs wurden jeweils die in  
Tabelle 13 angegebenen Polymeren zugesetzt und mit dem Papier-  
10 stoff vermischt. Die so erhaltenen Mischungen wurden anschließend  
jeweils in einem Schopper-Riegler-Testgerät entwässert. Man  
bestimmte die Entwässerungszeiten für jeweils 600 ml Filtrat.  
Außerdem wurde die optische Durchlässigkeit des Filtrats gemes-  
sen. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 13  
15 angegeben.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 13

Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Entwässerungszeit [sec]	Optische Durchlässig- keit des Filtrats [%]
38a)	Permeat erhalten nach Beispiel 29	0,02	88	11
38b)	Permeat erhalten nach Beispiel 29	0,04	86	11
38c)	Permeat erhalten nach Beispiel 29	0,06	81	15
38d)	Permeat erhalten nach Beispiel 29	0,08	82	15
39a)	Permeat erhalten nach Beispiel 30	0,02	90	12
39b)	Permeat erhalten nach Beispiel 30	0,04	85	14
39c)	Permeat erhalten nach Beispiel 30	0,06	85	16
39d)	Permeat erhalten nach Beispiel 31	0,08	78	21
40a)	Permeat erhalten nach Beispiel 31	0,02	86	14
40b)	Permeat erhalten nach Beispiel 31	0,04	80	20

Tabelle 13 (Fortsetzung)

Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Entwässerungszeit [sec]	Optische Durchlässig- keit des Filtrats [%]
40c)	Permeat erhalten nach Beispiel 31	0,06	68	26
40d)	Permeat erhalten nach Beispiel 31	0,08	66	30
41a)	Permeat erhalten nach Beispiel 32	0,02	78	20
41b)	Permeat erhalten nach Beispiel 32	0,04	65	34
41c)	Permeat erhalten nach Beispiel 32	0,06	53	40
41d)	Permeat erhalten nach Beispiel 32	0,08	47	48
42a)	Permeat erhalten nach Beispiel 33	0,02	72	31
42b)	Permeat erhalten nach Beispiel 33	0,04	54	43
42c)	Permeat erhalten nach Beispiel 33	0,06	42	52
42d)	Permeat erhalten nach Beispiel 33	0,08	38	55
43a)	Permeat erhalten nach Beispiel 34	0,02	67	30
43b)	Permeat erhalten nach Beispiel 34	0,04	46	50

Tabelle 13 (Fortsetzung)

Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Entwässerungszeit [sec]	Optische Durchlässig- keit des Filtrats [%]
43c)	Permeat erhalten nach Beispiel 34	0,06	36	60
43d)	Permeat erhalten nach Beispiel 34	0,08	31	67
44a)	Retentat erhalten nach Beispiel 35	0,02	50	45
44b)	Retentat erhalten nach Beispiel 35	0,04	29	69
44c)	Retentat erhalten nach Beispiel 35	0,06	23	76
44d)	Retentat erhalten nach Beispiel 35	0,08	19	83
Vergleichs- beispiel				
31	-	-	91	11
32a)	Polymer 1b)	0,02	77	20
32b)	Polymer 1b)	0,04	57	43
32c)	Polymer 1b)	0,06	41	53
32d)	Polymer 1b)	0,08	35	60



## Beispiele 45 bis 51

Aus einer Mischung aus 33 Teilen unbedrucktem Zeitungspapier, 33  
5 Teilen Wellpappe und 33 Teilen bedrucktem LWC-Papier vom Mahlgrad  
58°C SR wurde eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 2 g/l her-  
gestellt. Der pH-Wert der Pulpe betrug 7,5. Zu Proben dieses  
Papierstoffs wurden die in Tabelle 14 angegebenen Polymerisate  
zugesetzt und nach dem Mischen jeweils in einem Schopper-Riegler-  
10 Testgerät entwässert. Man bestimmte die Entwässerungszeiten für  
jeweils 600 ml Filtrat sowie die optische Durchlässigkeit des  
Filtrats. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 14 zusammen mit den  
Ergebnissen von Vergleichsbeispielen angegeben.

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 14

Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Entwässerungszeit [sec]	Optische Durchlässig- keit des Filtrats [%]
45a)	Permeat erhalten nach Beispiel 29	0,02	83	25
45b)	Permeat erhalten nach Beispiel 29	0,04	85	26
45c)	Permeat erhalten nach Beispiel 29	0,06	75	30
45d)	Permeat erhalten nach Beispiel 29	0,08	76	30
46a)	Permeat erhalten nach Beispiel 30	0,02	77	29
46b)	Permeat erhalten nach Beispiel 30	0,04	72	33
46c)	Permeat erhalten nach Beispiel 30	0,06	67	34
46d)	Permeat erhalten nach Beispiel 30	0,08	66	38
47a)	Permeat erhalten nach Beispiel 31	0,02	70	34
47b)	Permeat erhalten nach Beispiel 31	0,04	65	38

Tabelle 14 (Fortsetzung)

Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Entwässerungszeit [sec]	Optische Durchlässig- keit des Filtrats [%]
47c)	Permeat erhalten nach Beispiel 31	0,06	63	42
47d)	Permeat erhalten nach Beispiel 31	0,08	56	46
48a)	Permeat erhalten nach Beispiel 32	0,02	59	44
48b)	Permeat erhalten nach Beispiel 32	0,04	51	50
48c)	Permeat erhalten nach Beispiel 32	0,06	44	57
48d)	Permeat erhalten nach Beispiel 32	0,08	42	61
49a)	Permeat erhalten nach Beispiel 33	0,02	54	47
49b)	Permeat erhalten nach Beispiel 33	0,04	43	59
49c)	Permeat erhalten nach Beispiel 33	0,06	37	62
49d)	Permeat erhalten nach Beispiel 33	0,08	33	68
50a)	Permeat erhalten nach Beispiel 34	0,02	49	51
50b)	Permeat erhalten nach Beispiel 34	0,04	37	62

Tabelle 14 (Fortsetzung)

Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Entwässerungszeit [sec]	Optische Durchlässigkeit des Filtrats [%]
50c)	Permeat erhalten nach Beispiel 34	0,06	33	71
50d)	Permeat erhalten nach Beispiel 34	0,08	28	72
51a)	Retentat erhalten nach Beispiel 35	0,02	39	65
51b)	Retentat erhalten nach Beispiel 35	0,04	25	79
51c)	Retentat erhalten nach Beispiel 35	0,06	19	87
51d)	Retentat erhalten nach Beispiel 35	0,08	16	88
Vergleichsbeispiele				
33	-	-	78	25
34a)	Polymer 1b)	0,02	53	48
34b)	Polymer 1b)	0,04	43	61
34c)	Polymer 1b)	0,06	35	67
34d)	Polymer 1b)	0,08	31	73

## Beispiele 52 - 58

Aus TMP (thermomechanische Pulpe) wurde eine wäßrige Faserauf-  
5 schlammung mit einer Stoffkonzentration von 2 % hergestellt und  
mit einer wäßrigen Lösung von Huminsäure als Störstoff versetzt.  
Die so hergestellte Pulpe diente als Prüfsubstanz. Zu Proben die-  
ser Pulpe gab man jeweils die in Tabelle 15 angegebenen Mengen an  
Polymer und zusätzlich noch jeweils die gleiche Menge eines kat-  
10 ionischen Polyacrylamids als Flockungsmittel. Die Proben wurden  
geschüttelt und anschließend filtriert. Um die Fixierwirkung der  
in Tabelle 15 angegebenen Polymeren zu beurteilen, wurde die Ex-  
tinktion der jeweils erhaltenen Filtrate bestimmt. Die Meßwerte  
sind in Tabelle 15 angegeben. Wie daraus hervorgeht, sind Poly-  
15 mere mit niedriger Molmasse kaum wirksam. Dagegen zeigen mittel-  
und hochmolekulare Fraktionen zum Teil bessere Wirksamkeiten als  
der Vergleich Polymer 1b). Beispiele 55, 56 und 58 ergaben bes-  
sere Fixierwirkung als Polymer 1b).

20

25

30

35

40

45

Tabelle 15

Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Extinktion der Lösung bei 588 nm
52a)	Permeat erhalten nach Beispiel 29	0,30	0,518
52b)	Permeat erhalten nach Beispiel 29	0,50	0,483
52c)	Permeat erhalten nach Beispiel 29	0,80	0,478
52d)	Permeat erhalten nach Beispiel 29	1,00	0,468
52e)	Permeat erhalten nach Beispiel 29	1,25	0,456
52f)	Permeat erhalten nach Beispiel 29	1,50	0,443
53a)	Permeat erhalten nach Beispiel 30	0,30	0,527
53b)	Permeat erhalten nach Beispiel 30	0,50	0,496
53c)	Permeat erhalten nach Beispiel 30	0,80	0,460
53d)	Permeat erhalten nach Beispiel 30	1,00	0,454

Tabelle 15 (Fortsetzung)

Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Extinktion der Lösung bei 588 nm
53e)	Permeat erhalten nach Beispiel 30	1,25	0,440
53f)	Permeat erhalten nach Beispiel 30	1,50	0,426
54a)	Permeat erhalten nach Beispiel 31	0,30	0,531
54b)	Permeat erhalten nach Beispiel 31	0,50	0,490
54c)	Permeat erhalten nach Beispiel 31	0,80	0,469
54d)	Permeat erhalten nach Beispiel 31	1,00	0,448
54e)	Permeat erhalten nach Beispiel 31	1,25	0,424
54f)	Permeat erhalten nach Beispiel 31	1,50	0,418
55a)	Permeat erhalten nach Beispiel 32	0,30	0,489
55b)	Permeat erhalten nach Beispiel 32	0,50	0,468
55c)	Permeat erhalten nach Beispiel 32	0,80	0,415
55d)	Permeat erhalten nach Beispiel 32	1,00	0,409

Tabelle 15 (Fortsetzung)

Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Extinktion der Lösung bei 588 nm
55e)	Permeat erhalten nach Beispiel 32	1,25	0,401
55f)	Permeat erhalten nach Beispiel 32	1,50	0,393
56a)	Permeat erhalten nach Beispiel 33	0,30	0,474
56b)	Permeat erhalten nach Beispiel 33	0,50	0,455
56c)	Permeat erhalten nach Beispiel 33	0,80	0,429
56d)	Permeat erhalten nach Beispiel 33	1,00	0,404
56e)	Permeat erhalten nach Beispiel 33	1,25	0,406
56f)	Permeat erhalten nach Beispiel 33	1,50	0,406
57a)	Permeat erhalten nach Beispiel 34	0,30	0,506
57b)	Permeat erhalten nach Beispiel 34	0,50	0,460
57c)	Permeat erhalten nach Beispiel 34	0,80	0,433
57d)	Permeat erhalten nach Beispiel 34	1,00	0,427



Tabelle 15 (Fortsetzung)

Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Extinktion der Lösung bei 588 nm
57e)	Permeat erhalten nach Beispiel 34	1,25	0,423
57f)	Permeat erhalten nach Beispiel 34	1,50	0,420
58a)	Permeat erhalten nach Beispiel 35	0,30	0,492
58b)	Permeat erhalten nach Beispiel 35	0,50	0,452
58c)	Permeat erhalten nach Beispiel 35	0,80	0,422
58d)	Permeat erhalten nach Beispiel 35	1,00	0,418
58e)	Permeat erhalten nach Beispiel 35	1,25	0,418
58f)	Permeat erhalten nach Beispiel 35	1,50	0,416

Tabelle 15 (Fortsetzung)

Vergleichs- beispiele	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Extinktion der Lösung bei 588 nm
35	-	-	0,550
36a)	Polymer 1 b)	0,30	0,517
36b)	Polymer 1 b)	0,50	0,498
36c)	Polymer 1 b)	0,80	0,458
36d)	Polymer 1 b)	1,00	0,451
36e)	Polymer 1 b)	1,25	0,432
36f)	Polymer 1 b)	1,50	0,414

## Beispiel 59 (Polymere 3, 3a, 3b)

10,0 kg einer 10 %igen wäßrigen Lösung des handelsüblichen Poly-  
amins Retaminol® SH (= Polymer 3) der Fa. Bayer AG mit einer  
Ladungsdichte von 8,1 meq/g (pH = 7) werden bei einem pH-Wert von  
8,5 und unter Zusatz von 40 kg Wasser an einer Ultrafiltrations-  
membran der Fa. A/G-Technology mit einer Trenngrenze von 100 000  
bis zu einer Leitfähigkeit von 0,03 mS/cm diafiltriert. Das  
Retentat (Polymer 3a) wird nach Aufkonzentration als 3,8 %ige  
wäßrige Lösung erhalten. Insgesamt werden 71 Gew.-% des gelösten  
Ausgangsprodukts als Permeat (Polymer 3b) abgetrennt.

## Beispiel 60 (Polymere 4, 4a)

3,4 kg einer 8 %igen wäßrigen Lösung des handelsüblichen Poly-  
amins Cartaretin® I (= Polymer 4) der Fa. Clariant mit einer  
Ladungsdichte von 4,9 meq/g bei pH = 7 werden bei einem pH-Wert  
von 7,1 mit insgesamt 17 kg Wasser an einer Ultrafiltrationsmem-  
bran der Fa. A/G-Technology mit einer Trenngrenze von 100 000 bis  
zu einer Leitfähigkeit von 0,09 mS/cm diafiltriert. Das Retentat  
(Fraktion > 100 000, Polymer 4a) wird auf eine Konzentration von  
8,2 % eingeeengt. Als Permeat (Fraktion < 100 000) werden  
71 Gew.-% des gelösten Ausgangsprodukts abgetrennt.

## Beispiel 61 (Polymere 5, 5a, 5b)

5,0 kg einer 5 %igen wäßrigen Lösung des Polyamins Catiofast SF  
(= Polymer 5) der Fa. BASF mit einer Ladungsdichte von 12,3 meq/g  
bei pH = 7 werden bei einem pH-Wert von 12,1 mit insgesamt 15 kg  
Wasser an einer Ultrafiltrationsmembran der Fa. A/G-Technology  
mit einer Trenngrenze von 100 000 bis zu einer Leitfähigkeit von  
0,07 mS/cm diafiltriert. (Man trennt dadurch 40 Gew.-% des gelö-  
sten Ausgangsprodukts als Permeat - Polymer 5b - ab.) Nach Ein-  
stellung mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 7,5 wird das  
Retentat - Polymer 5a - auf eine 14,1 %ige wäßrige Lösung auf-  
konzentriert.

## Beispiel 62 (Polymere 6, 6a, 6b)

18,1 kg einer 10 %igen wäßrigen Lösung des Polyamins Catiofast PL  
(= Polymer 6) der Fa. BASF mit einer Ladungsdichte von 12,6 meq/g  
werden bei einem pH-Wert von 11,3 mit insgesamt 24 kg Wasser an  
einer Ultrafiltrationsmembran der Fa. A/G-Technology mit einer  
Trenngrenze von 100 000 bis zu einer Leitfähigkeit von 0,16 mS/cm  
diafiltriert. Nach Abtrennen von 47 Gew.-% des gelösten Ausgangs-  
produkts als Permeat - Polymer 6b - isoliert man das Retentat

## 58

(Fraktion > 100 000, Polymer 6a). Nach Aufkonzentrieren und Zugabe von Ameisensäure bis zu einem pH von 7,5 liegt eine 27,6 %ige wäßrige Lösung vor.

## 5 Beispiel 63 und Vergleichsbeispiel 37

Aus 100 Teilen unbedrucktem Zeitungspapier mit einem Füllstoffgehalt von ca. 10 % und 10 Teilen China Clay (Type XI der Firma ECC) wurde eine Pulpe der Stoffdichte 5 g/l und einem Mahlgrad von 58°SR (Schopper-Riegler) hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe betrug 7,6. Der Papierstoff wurde in mehrere Proben geteilt, die dann mit den in Tabelle 16 angegebenen Mengen an Polymer versetzt wurden. Von jeder Probe wurde die Entwässerungszeit für jeweils 600 ml Filtrat im Schopper-Riegler-Testgerät bestimmt.

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 16

Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Extinktion der Lösung bei 588 nm
63a)	Polymer 3a	0,02	50
63b)	Polymer 3a	0,04	26
63c)	Polymer 4a	0,02	71
63d)	Polymer 4a	0,04	37
63e)	Retentat von Beispiel 1	0,02	50
63f)	Retentat von Beispiel 1	0,04	29
Vergleichs- beispiel			
37a)	Polymer 1 b	0,02	85
37b)	Polymer 1 b	0,04	52
37c)	Polymer 3	0,02	91
37e)	Polymer 3	0,04	68
37f)	Polymer 4	0,02	101
37g)	Polymer 4	0,04	79

## Beispiel 64 und Vergleichsbeispiel 38

Aus 100 Teilen bedrucktem Zeitungspapier wurde eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 5 g/l und einem Mahlgrad von 50°SR hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe betrug 7,6. Zu Proben dieses Papierstoffs wurden die in Tabelle 17 angegebenen Mengen an Polymeren zugesetzt und im Schopper-Riegler-Testgerät die Entwässerungszeit für jeweils 600 ml Filtrat bestimmt.

Tabelle 17

Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Entwässerungszeit [sec.]
64a)	Polymer 3a	0,02	130
64b)	Polymer 3a	0,04	121
64c)	Polymer 4a	0,02	122
64d)	Polymer 4a	0,04	73
64e)	Retentat von Beispiel 1	0,02	90
64f)	Retentat von Beispiel 1	0,04	47
Vergleichsbeispiel			
38a)	Polymer 1 b	0,02	114
38b)	Polymer 1 b	0,04	93
38c)	Polymer 3	0,02	130
38d)	Polymer 3	0,04	121
38e)	Polymer 4	0,02	138
38f)	Polymer 4	0,04	117

## Beispiel 65 und Vergleichsbeispiel 39

Aus 50 Teilen gebleichtem Kiefernulfatzellstoff, 50 Teilen gebleichtem Buchensulfatzellstoff und 30 Teilen einer natürlichen Kreide (Typ DX1 der Firma Omya) wurde eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 5 g/l hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe betrug 7,2. Proben des Papierstoffs wurden mit den in Tabelle 18 angegebenen Mengen an Polymer und im Schopper-Riegler-Testgerät die Entwässerungszeiten für 600 ml Filtrat bestimmt.

Tabelle 18

	Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Entwässerungszeit [sec.]
5	65a)	Polymer 3a	0,02	37
	65b)	Polymer 3a	0,04	28
	65c)	Polymer 4a	0,02	44
	65d)	Polymer 4a	0,04	29
10	65e)	Retentat von Beispiel 1	0,02	35
	65f)	Retentat von Beispiel 1	0,04	19
	Vergleichsbeispiel			
15	39a)	Polymer 1 b	0,02	41
	39b)	Polymer 1 b	0,04	36
	39c)	Polymer 3	0,02	54
	39d)	Polymer 3	0,04	47
20	39e)	Polymer 4	0,02	49
	39f)	Polymer 4	0,04	47

## Beispiel 66-69 und Vergleichsbeispiele 40-43

- 25 Ein wäßrige Faseraufschlammung aus TMP (thermomechanische Pulpe) mit einer Stoffkonzentration von 2 % wurde in gleiche Anteile geteilt und jeweils mit einer wäßrigen Lösung aus Holzextrakt, als Störstoff versetzt. Zu Proben dieser Pulpe gab man jeweils die in Tabelle 19 angegebene Mengen an zu prüfendem Polymer
- 30 sowie zusätzlich noch jeweils die gleiche Menge eines kationischen Polyacrylamids als Flockungsmittel. Nach Durchmischen und Filtration des geflockten Papierstoffs wird die Extinktion des alkalischen Filtrats bei 340 nm bestimmt.

35 Tabelle 19

	Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Extinktion des Filtrats [gemessen bei 340 nm]
40	66a)	Polymer 5a	0,30	0,467
	66b)	Polymer 5a	0,50	0,403
	66c)	Polymer 5a	0,80	0,374
	66d)	Polymer 5a	1,00	0,321
	66e)	Polymer 5a	1,25	0,303
45	66f)	Polymer 5a	1,50	0,263
	67a)	Polymer 6a	0,30	0,425
	67b)	Polymer 6a	0,50	0,336

## 62

	Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Extinktion des Filtrats [gemessen bei 340 nm]
5	67c)	Polymer 6a	0,80	0,312
	67d)	Polymer 6a	1,00	0,282
	67e)	Polymer 6a	1,25	0,246
	67f)	Polymer 6a	1,50	0,235
	68a)	Polymer 3a	0,30	0,480
10	68b)	Polymer 3a	0,50	0,435
	68c)	Polymer 3a	0,80	0,312
	68d)	Polymer 3a	1,00	0,393
	68e)	Polymer 3a	1,25	0,344
	68f)	Polymer 3a	1,50	0,356
15	69a)	Polymer 4a	0,30	0,479
	69b)	Polymer 4a	0,50	0,444
	69c)	Polymer 4a	0,80	0,404
	69d)	Polymer 4a	1,00	0,396
	69e)	Polymer 4a	1,25	0,362
20	69f)	Polymer 4a	1,50	0,344
	Vergleichs- beispiel			
25	40a)	Polymer 5	0,30	0,483
	40b)	Polymer 5	0,50	0,422
	40c)	Polymer 5	0,80	0,388
	40d)	Polymer 5	1,00	0,361
	40e)	Polymer 5	1,25	0,350
30	40f)	Polymer 5	1,50	0,316
	41a)	Polymer 6	0,30	0,429
	41b)	Polymer 6	0,50	0,383
	41c)	Polymer 6	0,80	0,347
	41d)	Polymer 6	1,00	0,336
35	41e)	Polymer 6	1,25	0,323
	41f)	Polymer 6	1,50	0,271
	42a)	Polymer 3	0,30	0,479
	42b)	Polymer 3	0,50	0,460
	42c)	Polymer 3	0,80	0,451
40	42d)	Polymer 3	1,00	0,438
	42e)	Polymer 3	1,25	0,404
	42f)	Polymer 3	1,50	0,398
	43a)	Polymer 4	0,30	0,529
	43b)	Polymer 4	0,50	0,491
45	43c)	Polymer 4	0,80	0,471
	43d)	Polymer 4	1,00	0,464



## 63

Beispiel	eingesetztes Polymer	Menge an Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff [%]	Extinktion des Filtrats [gemessen bei 340 nm]
43e)	Polymer 4	1,25	0,440
43f)	Polymer 4	1,50	0,420

5

10

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, Aminogruppen  
5 enthaltenden Kondensaten und Additionsprodukten mit erhöhter Entwässerungs- und Retentionswirkung bei der Herstellung von Papier, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Lösungen von Kondensaten oder Additionsprodukten aus der Gruppe der
- 10 - Reaktionsprodukte von Alkyldiaminen, Polyalkylenpoly-  
aminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen sowie  
deren Mischungen mit mindestens zwei funktionelle Gruppen  
aufweisenden Vernetzern,
- 15 - Reaktionsprodukte von Michaeladditionsprodukten aus Poly-  
alkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin ge-  
pfropften Polyamidoaminen sowie deren Mischungen und  
monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sowie deren  
20 Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen mit mindestens  
bifunktionellen Vernetzern,
- amidierten Polyethylenimine, die durch Reaktion von Poly-  
ethylenimininen mit einbasischen Carbonsäuren oder ihren  
25 Estern, Anhydriden, Säurechloriden oder Säureamiden und  
gegebenenfalls Umsetzung der amidierten Polyethylenimine  
mit mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisenden  
Vernetzern,
- 30 - Polyethylenimine, quaternisierten Polyethylenimine,  
phosphonomethylierten Polyethylenimine, alkoxylierten  
Polyethylenimine und/oder durch Streckerreaktion carboxy-  
methylierten Polyethylenimine und
- 35 - vernetzten alkoxylierten Polyethylenimine, vernetzten,  
quaternisierten Polyethylenimine, vernetzten, phosphono-  
methylierten Polyethylenimine und/oder vernetzten, durch  
Streckerreaktion carboxymethylierten Polyethylenimine
- 40 einer Ultrafiltration an Membranen unterwirft, wobei man 5  
bis 95 Gew.-% der Kondensate oder Additionsprodukte als Per-  
meat abtrennt und die wasserlöslichen, Aminogruppen ent-  
haltenden Kondensate oder Additionsprodukte mit verbesserter  
Wirksamkeit gegebenenfalls aus dem Retentat isoliert.

45

## 65

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Polymeren, als Permeat abtrennt.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ultrafiltration an Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser von 0,001 bis 10 µm oder an Membranen mit einer Trenngrenze für Polymere mit Molmassen von 1000 bis 10 Millionen durchführt.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ultrafiltration an Membranen mit einer Trenngrenze für Polymere mit Molmassen von mindestens 1500 bis 500000 durchführt.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ultrafiltration an Membranen mit einer Trenngrenze von mindestens 100 000 durchführt.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Membranen in Form von Rohren, Hohlfasern, Plattengeräten oder Spiral-Wickel-Modulen und die Aminogruppen enthaltenden Kondensate oder Additionsprodukte als wäßrige Lösungen einsetzt.
- 25 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die als Permeat abgetrennten Anteile an Kondensaten oder Additionsprodukten in den Herstellungsprozeß der bei der Ultrafiltration als Ausgangsprodukte eingesetzten wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensate oder
- 30 Additionsprodukte zurückführt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die als Permeat abgetrennten Anteile an Kondensaten oder
- 35 Additionsprodukten
- mit Ethylenimin pfropft und/oder
  - mit mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisenden Vernetzern zu wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden
- 40 Kondensaten oder Additionsprodukten umsetzt und
- die so erhältlichen Lösungen erneut der Ultrafiltration an Membranen unterwirft, wobei man 5 bis 95 Gew.-% der Kondensate oder Additionsprodukte aus den Lösungen als Permeat
- 45 abtrennt.

## 66

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche Aminogruppen enthaltende Kondensate die Reaktionsprodukte einsetzt, die durch Pfropfen von Polyamidoaminen mit Ethylenimin und anschließende Reaktion der gepfropften Produkte mit Bischlorhydrinethern oder Bisglycidylethern von Polyalkylenglykolen als Vernetzer erhältlich sind.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche Aminogruppen enthaltende Kondensate die Reaktionsprodukte einsetzt, die durch Vernetzung von mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen mit Bisglycidylethern von Polyalkylenglykolen, die 8 bis 100 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten enthalten, erhältlich sind.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man halogenfreie Vernetzer einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus
- (1) Ethylencarbonat, Propylencarbonat und/oder Harnstoff,
  - (2) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und deren Estern, Amiden und Anhydriden, mindestens zweibasischen gesättigten Carbonsäuren oder Polycarbonsäuren sowie den jeweils davon abgeleiteten Estern, Amiden und Anhydriden,
  - (3) Umsetzungsprodukten von Polyetherdiaminen, Alkylen-diaminen, Polyalkylenpolyaminen, Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen oder deren Gemischen mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Estern, Amiden oder Anhydriden monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wobei die Umsetzungsprodukte mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, Carbonsäureamid-, Carboxyl- oder Estergruppen als funktionelle Gruppen aufweisen,
  - (4) mindestens zwei Aziridinogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukten von Dicarbonsäureestern mit Ethylenimin
- sowie Mischungen der genannten Vernetzer.
12. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 11 erhältlichen hochmolekularen Anteile an Polymeren als Retentions-, Entwässerungs- und Fixiermittel bei der Herstellung von Papier, als Promotor bei der Leimung von Papier mit Alkyldiketenen, als Flockungsmittel für Klärschlämme, als Haftvermittler bei

## 67

der Herstellung von Verbundfolien, als Additiv in Haar- und Hautpflegemitteln und als Mittel zur Immobilisierung von anionischen Wirkstoffen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No  
PCT/EP 97/00009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08G73/00 B01D61/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 055 197 A (ALBRIGHT ROBERT L ET AL) 8 October 1991 see claim 1	1
A	US 4 144 123 A (SCHARF EMIL ET AL) 13 March 1979 cited in the application see claim 1	12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* "E" earlier document but published on or after the international filing date
- \* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 April 1997

Date of mailing of the international search report

29. 04. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/EP 97/00009

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 4,  27 January 1986  Columbus, Ohio, US;  abstract no. 20660,  XP002028700  see abstract  &amp; J.APPL.POLYM.SCI.,  vol. 30, no. 10, 1985,  pages 4099-4111,  G.GUISE ET AL.: "The chemistry of a  polyamide-epichlorhydrin resin used to  shrink-resist wool"  cited in the application  -----</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No

PCT/EP 97/00009

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5055197 A	08-10-91	AU 8249791 A CA 2048483 A CN 1065464 A EP 0512175 A IL 99199 A JP 5097913 A	08-10-92 06-10-92 21-10-92 11-11-92 31-07-94 20-04-93
US 4144123 A	13-03-79	DE 2434816 A AT 350272 B AU 8280075 A BE 831481 A CA 1058794 A CH 616170 A DE 2515760 A FR 2330799 A GB 1509967 A JP 1121468 C JP 51084895 A JP 57005813 B NL 7508636 A,B, SE 450958 B SE 7508201 A	05-02-76 25-05-79 13-01-77 19-01-76 17-07-79 14-03-80 21-10-76 03-06-77 10-05-78 12-11-82 24-07-76 02-02-82 21-01-76 17-08-87 20-01-76



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08G73/00 B01D61/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08G B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 055 197 A (ALBRIGHT ROBERT L ET AL) 8. Oktober 1991 siehe Anspruch 1 ---	1
A	US 4 144 123 A (SCHARF EMIL ET AL) 13. März 1979 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 --- -/-	12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. April 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29. 04. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/00009

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 4, 27. Januar 1986 Columbus, Ohio, US; abstract no. 20660, XP002028700 siehe Zusammenfassung &amp; J.APPL.POLYM.SCI., Bd. 30, Nr. 10, 1985, Seiten 4099-4111, G.GUISE ET AL.: "The chemistry of a polyamide-epichlorhydrin resin used to shrink-resist wool" in der Anmeldung erwähnt -----</p>	1

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/00009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5055197 A	08-10-91	AU 8249791 A	08-10-92
		CA 2048483 A	06-10-92
		CN 1065464 A	21-10-92
		EP 0512175 A	11-11-92
		IL 99199 A	31-07-94
		JP 5097913 A	20-04-93
-----			
US 4144123 A	13-03-79	DE 2434816 A	05-02-76
		AT 350272 B	25-05-79
		AU 8280075 A	13-01-77
		BE 831481 A	19-01-76
		CA 1058794 A	17-07-79
		CH 616170 A	14-03-80
		DE 2515760 A	21-10-76
		FR 2330799 A	03-06-77
		GB 1509967 A	10-05-78
		JP 1121468 C	12-11-82
		JP 51084895 A	24-07-76
		JP 57005813 B	02-02-82
		NL 7508636 A,B,	21-01-76
		SE 450958 B	17-08-87
		SE 7508201 A	20-01-76
-----			

